

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

**Quelques notions de
Résonance Magnétique Nucléaire
RMN du « proton » ^1H
et d'infrarouge IR.**

En accompagnement de la **vidéo** disponible sur le site **Mediachimie**
« Identification d'une molécule par IR et RMN » .

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

SOMMAIRE

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

Sommaire

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

1. Introduction

- 1.1. Notions d'interaction entre un rayonnement lumineux et la matière
- 1.2. À quoi ressemble un spectre RMN du proton ?

2. Approche simplifiée du principe général de la RMN pour l'atome ^1H

- Notions de « Spin » du noyau
- Nécessité d'appliquer un fort champ magnétique
- Quantification

3. Appareil de RMN et réalisation d'un échantillon

- Description succincte, photos

4. Le déplacement chimique

- 4.1. Observations
- 4.2. Blindage et déblindage
- 4.3. Position du signal
- 4.4. Définition du déplacement chimique δ
- 4.5. « Environnement » et exemples de valeurs du déplacement
 - Tableaux de valeurs comparées et conclusions
- 4.6. Exemples d'interprétation de quelques spectres à partir de la comparaison des déplacements seuls

5. Protons chimiquement équivalents. Intensité du signal – Courbe d'intégration

5.1. Protons chimiquement équivalents

- Définitions et exemples

5.2. Proportionnalité entre intensité du signal et nombre de protons chimiquement équivalents :

- Courbe d'intégration
- Comment faire pour exploiter cette information
- Exemples

6. Le couplage spin-spin

6.1. Observations

6.2. Interprétation

6.2.1. Définition du couplage spin-spin à partir d'un exemple mettant en jeu deux protons

6.2.2. Éclatement du signal

6.2.3. Généralisation

- Massifs à $n+1$ raies et exemples

6.3. Cas de trois types de H non chimiquement équivalents et couplés entre eux

6.3.1. Le système le plus simple AMX est rencontré avec les vinyliques

6.3.2. Divers exemples de multiplets

6.3.3. Exemple de simplification de systèmes $A_aM_mX_p$ par l'existence de couplages quasi-identiques et des couplages nuls

- 7. Influence de l'intensité du champ magnétique sur la résolution des spectres**
- 8. Exemples d'interprétation de spectres IR et RMN**
 - 8.1. Quelques notions sur l'interaction de la matière avec le rayonnement infrarouge (IR)
 - 8.2. Exemple 1 : distinguer deux molécules ayant la même formule brute et le même groupe fonctionnel ester
 - 8.3. Exemple 2 : déshydratation d'un alcool. Illustration d'une régiosélectivité
 - 8.4. Exemple 3 : identification d'un ester obtenu par synthèse dans un laboratoire de lycée
- 9. Méthode pour interpréter des spectres RMN de produits inconnus**
- 10. Existence de RMN pour d'autres atomes (^{13}C , ^{31}P ...)**

**Les 10 chapitres
de cette ressource documentaire sont
accessibles indépendamment les uns des autres.**

Quelques notions de Résonance Magnétique Nucléaire

RMN ^1H , du « proton »

1. INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est de :

déterminer la nature des atomes présents, leur nombre et leur enchaînement

et ainsi de **connaître la structure totale d'une molécule organique.**

Le mot « **nucléaire** » signifie que cette méthode utilise les propriétés du **noyau** (de l'atome d'hydrogène constitué d'un proton).

Cette **méthode** ne met en jeu aucune réaction de fission de ce noyau et **n'est pas associée à l'énergie nucléaire**.

1.1. Notions d'interaction entre un rayonnement lumineux et la matière

La lumière ou rayonnement lumineux correspond à un rayonnement électromagnétique.

Ce rayonnement est caractérisé par une longueur d'onde λ ou une fréquence ν et transporte une énergie égale à $h\nu^{(1)}$.

Pour certaines valeurs de la fréquence, ce rayonnement est capable d'interagir avec la matière.

Les valeurs de l'énergie associées sont discontinues et sont dites « discrètes » ou quantifiées.

⁽¹⁾ La fréquence et la longueur d'onde sont reliées par $\nu = c/\lambda$, où c est la vitesse de la lumière.
 ν s'exprime en hertz (Hz), λ en mètres (m) ou sous-multiples.
 h est la constante de Planck. $h\nu$ s'exprime en joules (J).

En particulier :

Les molécules organiques peuvent absorber de l'énergie.

**Les fréquences ν auxquelles
cette absorption intervient sont
caractéristiques de la molécule.**

Le processus inverse, de désexcitation, suit les mêmes règles.

Le **domaine d'énergie utilisé en RMN** :

Il appartient aux **ondes radio** ($\lambda \in [10 \text{ cm à } 6 \text{ m}]$).

Il s'agit d'un domaine de très faible énergie.

Un rayonnement dans ce domaine réoriente ou fait « basculer » les spins⁽²⁾ nucléaires.

⁽²⁾ Pour la notion de spin voir § 2.

Qu'appelle-t-on un spectre ?

Sur un axe, tracé en abscisse, sont portées les longueurs d'onde ou les fréquences des énergies pour lesquelles la molécule a présenté des interactions.

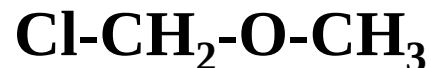
À chacune de ces longueurs d'onde va apparaître un signal nommé pic, raie, bande ou massif, ... selon son aspect. L'ensemble constitue le spectre.

Pour des raisons pratiques, il est parfois choisi de porter en abscisse, une autre grandeur liée à la fréquence.

(Voir les différents exemples dans la suite de ce document.)

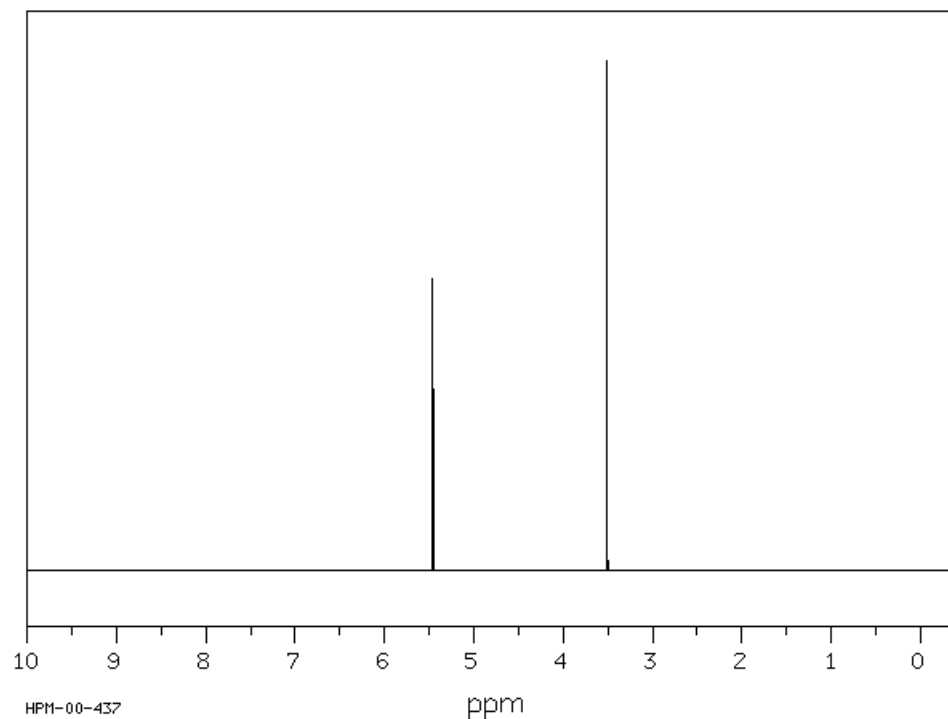
1.2. À quoi ressemble un spectre RMN du proton ?

1^{er} exemple



(Chlorométhoxyméthane)

On observe deux signaux bien séparés, sur un axe gradué en ppm représentant le « déplacement⁽⁴⁾ chimique ».

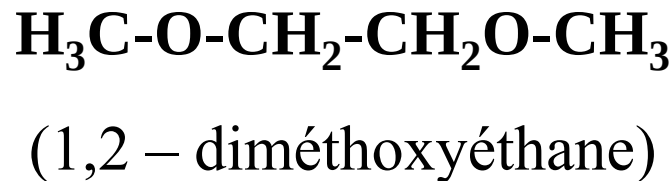


⁽⁴⁾ Pour la définition du déplacement voir § 4.

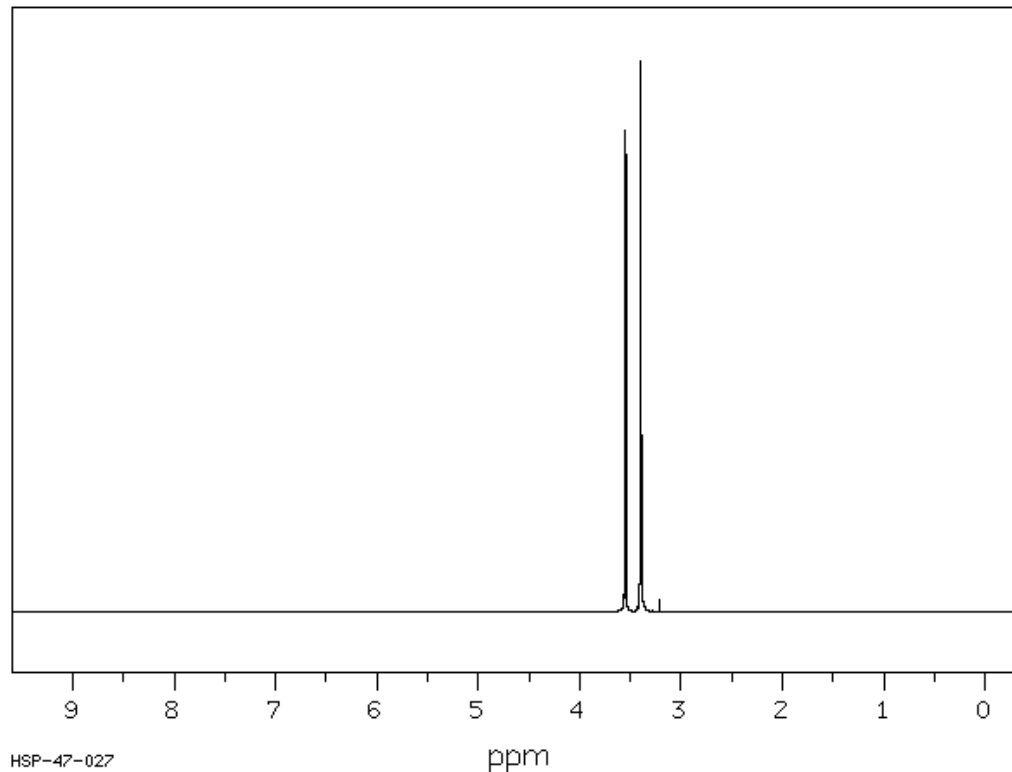
Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

2^e exemple



On observe deux signaux distincts mais très proches, sur un axe gradué en ppm représentant le « déplacement chimique ».

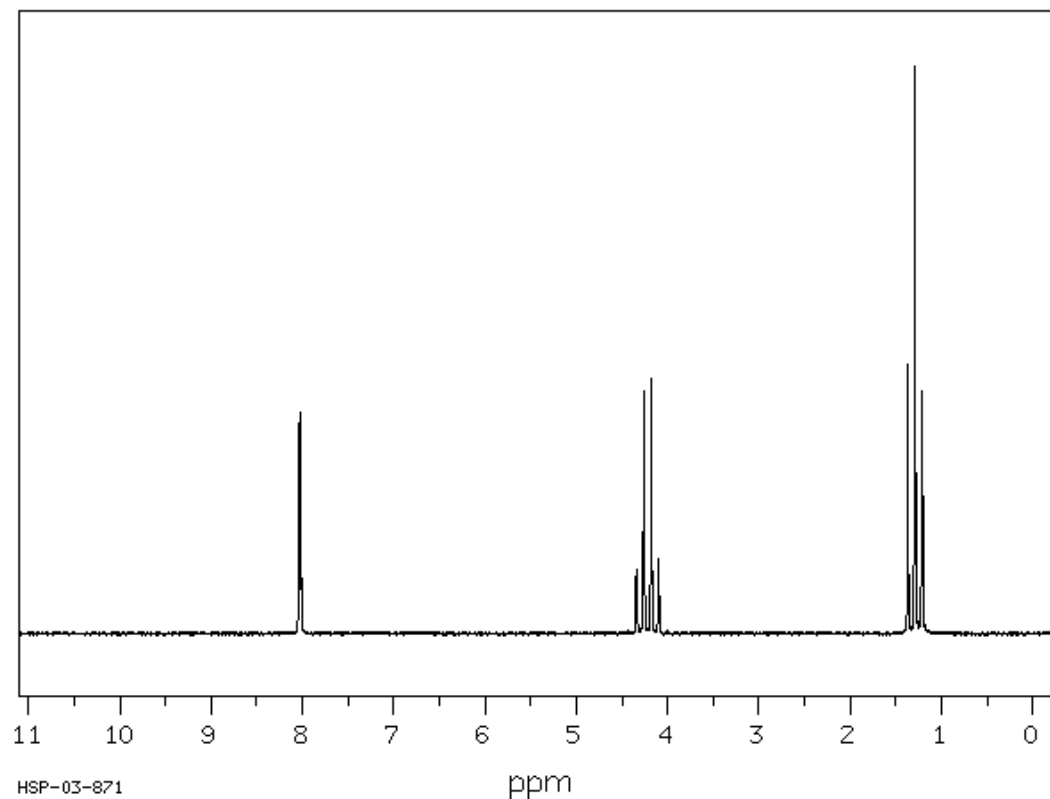


Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

3^e exemple



On observe trois signaux dont deux présentent plusieurs raies (massifs de pics) sur un axe, gradué en ppm représentant le « déplacement chimique ».



Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

**L'objectif de ce document est de
savoir interpréter de tels spectres.**

2. APPROCHE SIMPLIFIÉE DU PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA RMN POUR L'ATOME ^1H

Approche simplifiée :

- Notions de « Spin »
- Nécessité d'appliquer un fort champ magnétique
- Quantification

RMN pour l'atome d'hydrogène ^1H : Principe général

L'atome d'hydrogène ^1H a un noyau exclusivement composé de 1 proton. Ce proton est une particule chargée en mouvement.⁽¹⁾

Tout se passe comme si ce proton était un aimant en mouvement permanent.

⁽¹⁾ On admettra qu'on peut lui associer :

un

moment cinétique intrinsèque
appelé **spin nucléaire** et noté :

→
 s

et un

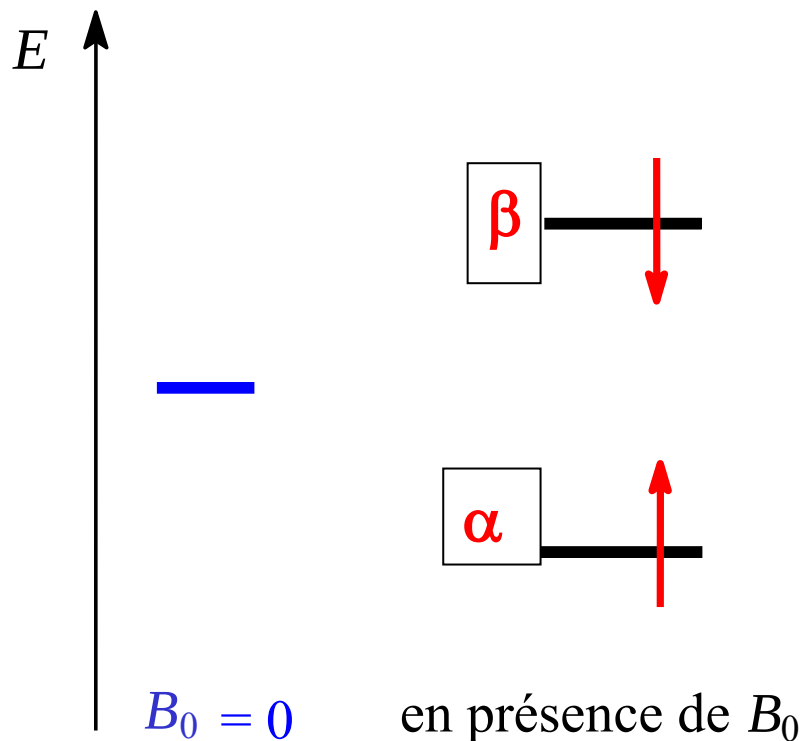
moment magnétique de spin, noté :

→
 μ

On admettra que
sous l'effet d'un champ magnétique, $\xrightarrow{B_0}$
le moment magnétique de spin du proton ^1H
peut prendre deux orientations possibles,
auxquelles sont associées
deux valeurs possibles de l'énergie.

Il y a quantification.

- Une des **orientations** du spin constitue un choix énergétiquement favorable, elle est **notée $\uparrow$ et appelée α** .
- L'autre **orientation**, **notée $\downarrow$ et appelée β** , correspond à un niveau d'énergie plus élevé.



**On appelle,
résonance du proton, le
passage de l'état α à l'état β .**

ΔE **L'énergie de résonance
est égale à :**

$$\Delta E = E(\beta) - E(\alpha)$$

L'énergie de résonance à fournir est proportionnelle au champ magnétique imposé

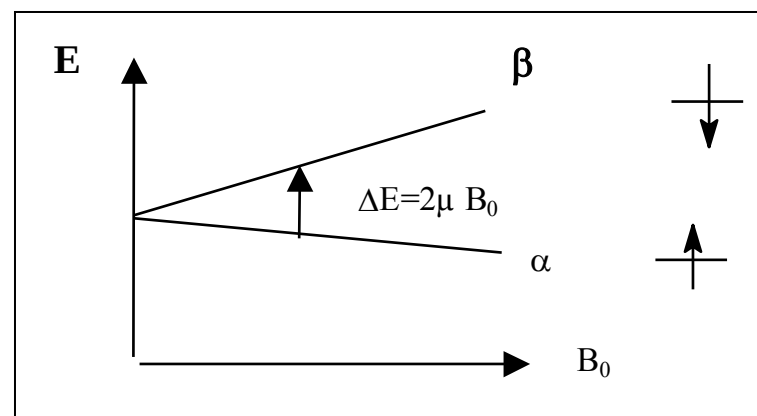
$$\Delta E = h \nu_0 = 2\mu.B_0$$

Soit $\nu_0 = K.B_0$

Donc la fréquence de résonance augmente avec le champ magnétique imposé.

Quand $B_0 = 0$, les niveaux sont dégénérés et les moments magnétiques de spin du noyau s'orientent au hasard.

Schéma énergétique



Pour que le phénomène soit observable,
le champ magnétique B_0 imposé
doit être **intense**.

Par exemple : 400 000 fois le champ magnétique terrestre.

ΔE reste très faible vis-à-vis du quantum thermique (kT),
même pour des champs magnétiques intenses.

L'énergie de résonance très faible appartient
au **domaine des ondes radio**.

Conséquence sur l'occupation des niveaux d'énergie

À température usuelle :

- **les deux niveaux sont peuplés ;**
- **la différence de population est faible, environ 1 unité pour 10^5 noyaux.**

Que fait-on subir aux protons ?

La spectroscopie RMN est actuellement une spectroscopie d'émission.

Après excitation des noyaux, c'est le retour à l'état initial, selon un temps de relaxation propre à chacun d'entre eux, qui est étudié.

Voir chapitre 3.

3. APPAREIL DE RMN ET RÉALISATION D'UN ÉCHANTILLON

Les appareils de RMN permettent **d'imposer un champ magnétique très intense**.

Les premiers appareils généraient un champ d'environ 1 T (tesla).

On peut actuellement atteindre des champs de 23,5 T.

Par comparaison, cela représente 500 000 fois le champ magnétique terrestre.⁽¹⁾

⁽¹⁾ : le champ magnétique terrestre s'élève à $4,7 \cdot 10^{-5}$ T.

D'après la relation $\nu_0 = K.B_0$,
pour B_0 variant de 1 à 23,5 tesla
 ν_0 varie de 42 à 1000 MHz.

On utilise **couramment** les **appareils** de **300 à 600 MHz**
pour **l'analyse chimique**.

Les appareils de 700 à 1000 MHz (très coûteux) sont plutôt
réservés à l'étude de molécules très complexes (protéines).

L'**obtention de champs magnétiques** aussi **intenses**
est actuellement obtenue grâce à l'utilisation de
solénoïdes constitués de **matériaux**
supraconducteurs
maintenus à
la température de l'Hélium liquide soit
- 269 °C (4 K).

Une **excitation électromagnétique**, autour de la fréquence ν_0 est générée au sein de l'appareil. Son étendue en fréquence est suffisamment large pour pouvoir **exciter l'ensemble des noyaux de l'espèce chimique** que l'on veut étudier.

Après excitation, **les noyaux reviennent à leur état initial** suivant **un temps de relaxation** qui leur est propre.

L'énergie libérée lors de ce retour génère un petit courant, dans un circuit secondaire. C'est le signal que l'on détecte.

Le **signal** d'intensité I en fonction du temps est analysé par transformation de Fourier et **traduit en un spectre de fréquences**.

Appareil de RMN dans un laboratoire du CEA



Source : copyright : © CEA-IRAMIS (Saclay).

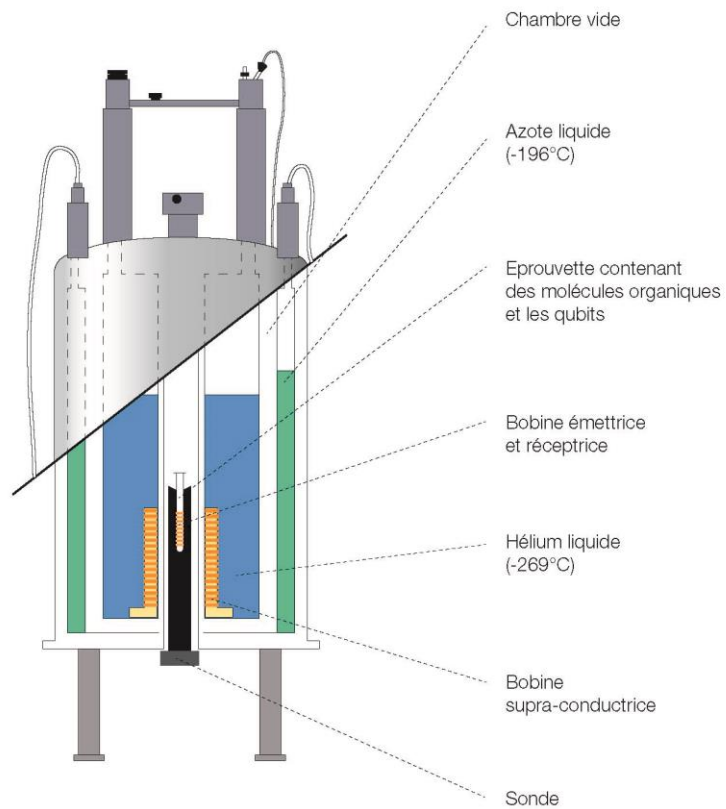
http://iramis.cea.fr/Comm/RMN/20070118RMN_DRECAMRevSCM_fichiers/image006.jpg

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

3. Appareil de RMN et réalisation d'un échantillon

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

En page suivante :
coupe d'un appareil de RMN.



Préparation de l'échantillon

L'échantillon à étudier (quelques milligrammes) est en général **dissous dans un solvant**

qui ne contient aucun atome absorbant dans la zone de RMN du proton (par exemple CDCl_3),

où D est le symbole chimique du Deutérium.

Historiquement :

Il est **ajouté**, à l'échantillon, une **référence**, présentant un signal de résonance unique.

Pour la RMN du proton, la **référence** est communément le **tétraméthylsilane (TMS)** de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Remarque :

Actuellement cela ne se fait pratiquement plus.

Le TMS est peu pratique d'emploi, en raison de sa volatilité, et le coût des solvants deutérés contenant du TMS est prohibitif. On se réfère le plus souvent, au solvant protoné résiduel que contient le solvant qui n'est jamais deutéré à 100 %. On considère par exemple que le CHCl_3 résiduel que contient le CDCl_3 , qu'on repère en général très facilement, résonne à 7,25 ppm par rapport au TMS et on se sert de cette référence secondaire pour les autres pics. Toutefois,

les spectres restent tracés dans une échelle où le TMS reste la référence.

En résumé,

échantillon =

produit à étudier

+ solvant deutéré (CDCl_3)

+ référence (TMS)

Sur la **vidéo** disponible sur le site **Mediachimie**,
« **Identification d'une molécule par IR et RMN** »,
vous pourrez voir :

- **l'appareillage ;**
- **les précautions à prendre ;**
- **la réalisation des échantillons ;**
- **la réalisation des spectres ;**
- **ainsi que leurs interprétations.**

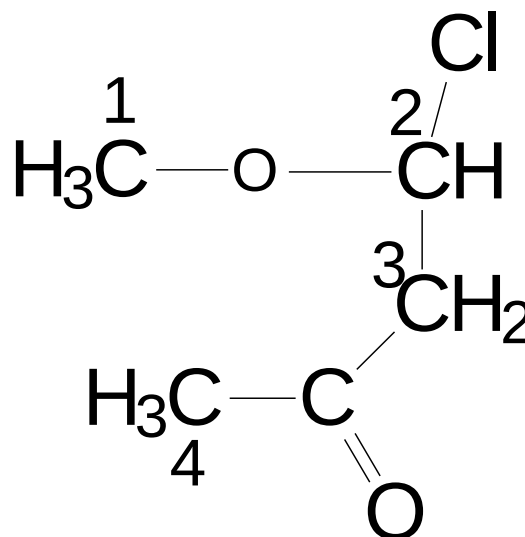
4. LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

4.1. Observations

La densité électronique, liée aux atomes présents autour du proton, modifie le champ magnétique ressenti par le noyau de l'atome H.

**Ainsi des atomes H
d'environnements électroniques différents
ne résonnent pas à la même fréquence.**

Exemple :



Les atomes de carbone notés 1 à 4 portent des hétéroatomes différents et d'électronégativité différente.

Donc **les atomes H portés par ces atomes de carbone, n'ont pas le même environnement électronique.**

Il résonnent à des fréquences différentes.

Ces différences sont infimes, par exemple
**pour une résonance
du proton à 100 MHz,
l'écart entre 2 signaux
peut être de 1 Hz.**

4.2. Blindage et déblindage

- **Atome H non lié ou libre**

Pour l'atome H seul,
proton libre non lié,

le champ qu'il ressent est B_0

et il résonne pour $\nu_0 = K.B_0$

4.2. Blindage et déblindage (suite)

- **Atome H lié** : tout atome H lié a des électrons dans son environnement.

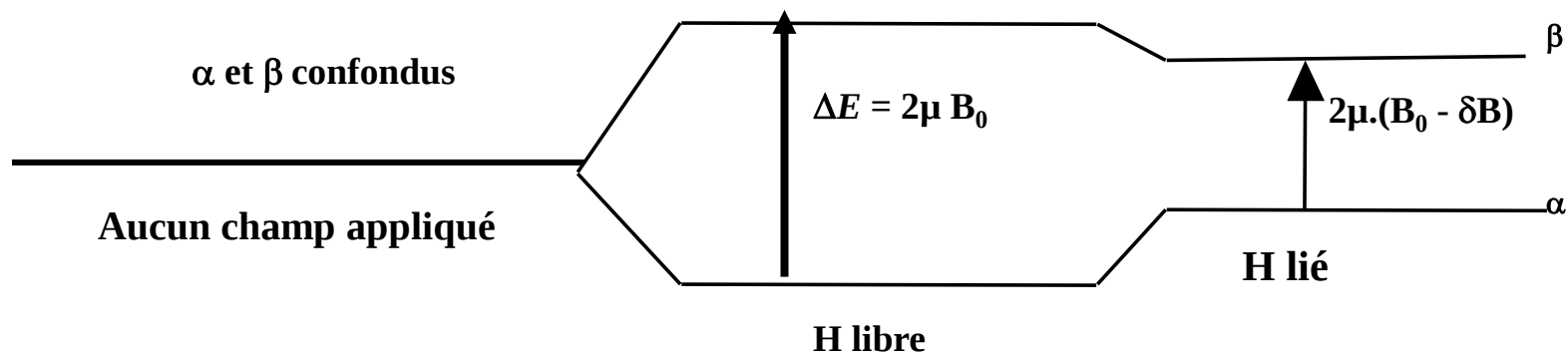
On admettra que,

sous l'effet du champ magnétique externe,

les **électrons** de l'environnement créent un courant de circulation qui **engendre un petit champ** d'induction **local δB , qui s'oppose au champ B_0 .**

**Ainsi donc,
la fréquence de résonance
d'un proton lié
va être modifiée.**

En effet, tous les atomes H liés ressentent un champ B inférieur à B_0 tel que $B = B_0 - \delta B$



Si δB est grand, on dit que le proton est **blindé**.

Si δB est petit, on dit que le proton est **déblindé**.

Le **blindage** est d'autant plus fort que la **densité électronique** est plus **forte au voisinage du proton**

et inversement,

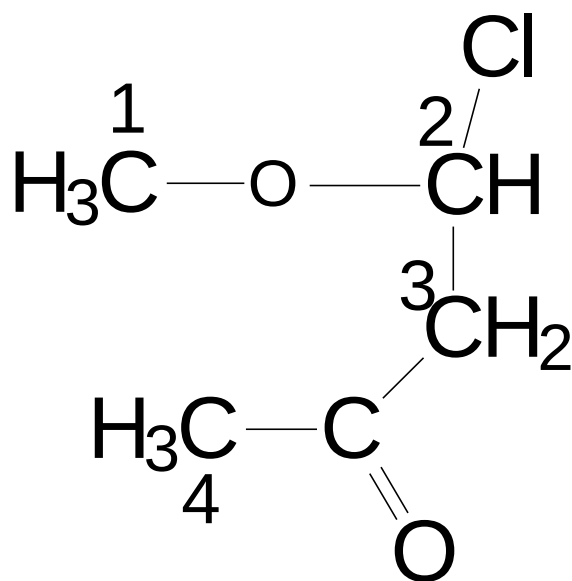
le **déblindage** est d'autant plus fort que la **densité électronique** est **plus appauvrie au voisinage du proton.**

Ainsi,

Les **groupes électro-donneurs** augmentent la
densité électronique autour de H et
exaltent le **blindage**.

Les **groupes électro-attracteurs** diminuent
la densité électronique autour de H et
provoque le **déblindage**.

Exemple



Les atomes d'oxygène et de chlore sont électronégatifs donc électroattracteurs.

Les protons portés par le carbone 1 sont déblindés en raison de la présence de O.

L'atome H porté par le carbone 2 est encore plus déblindé car C² porte 2 atomes électronégatifs, O et Cl.

Les protons des C³ et C⁴ seront un peu déblindés car le groupe carbonyle est un peu attracteur.

4.3. Position du signal

Référence H libre $\nu_0 = K.B_0$

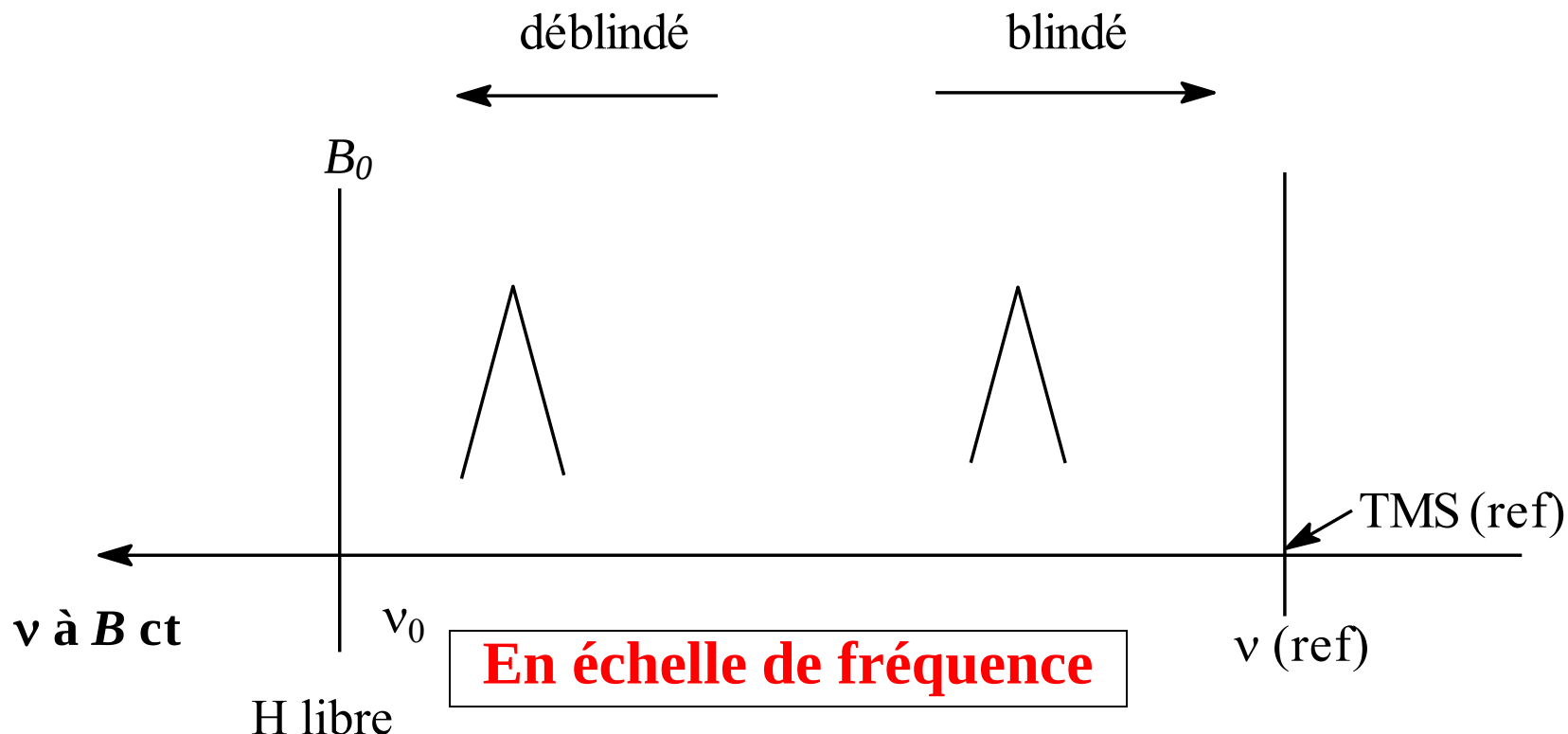
Influence de Y lié à H selon Y—H

Raisonnement à champ imposé B_0 constant

Pour chaque H lié, **la fréquence ν' nécessaire à la résonance** vérifie : $\nu' = K B_0 (1 - \delta B/B_0)$

Le proton lié résonne donc toujours pour une fréquence plus faible que le proton non lié

$$\nu' < \nu_0$$



Le TMS présente 12 atomes d'hydrogène équivalents, blindés par rapport à la plupart des atomes d'hydrogène des autres composés organiques, d'où son signal sur la droite.

Remarque : l'habitude est de tracer l'axe des abscisses de droite à gauche.

4.4. Définition et mesure du déplacement chimique δ

**Le déplacement chimique, noté δ ,
est défini et mesuré
par rapport au signal de la référence (TMS) résonant à la
fréquence $\nu_{\text{réf}}$.**

Rappel :

**La fréquence de résonance ν du proton étudié,
dépend de l'induction imposée.**

Afin de **comparer des spectres réalisés à diverses intensités de champ**, **le déplacement chimique δ est défini par**

$$\delta = \frac{10^6 \cdot (\nu - \nu_{\text{réf}})}{\nu_0} \text{---en ppm}$$

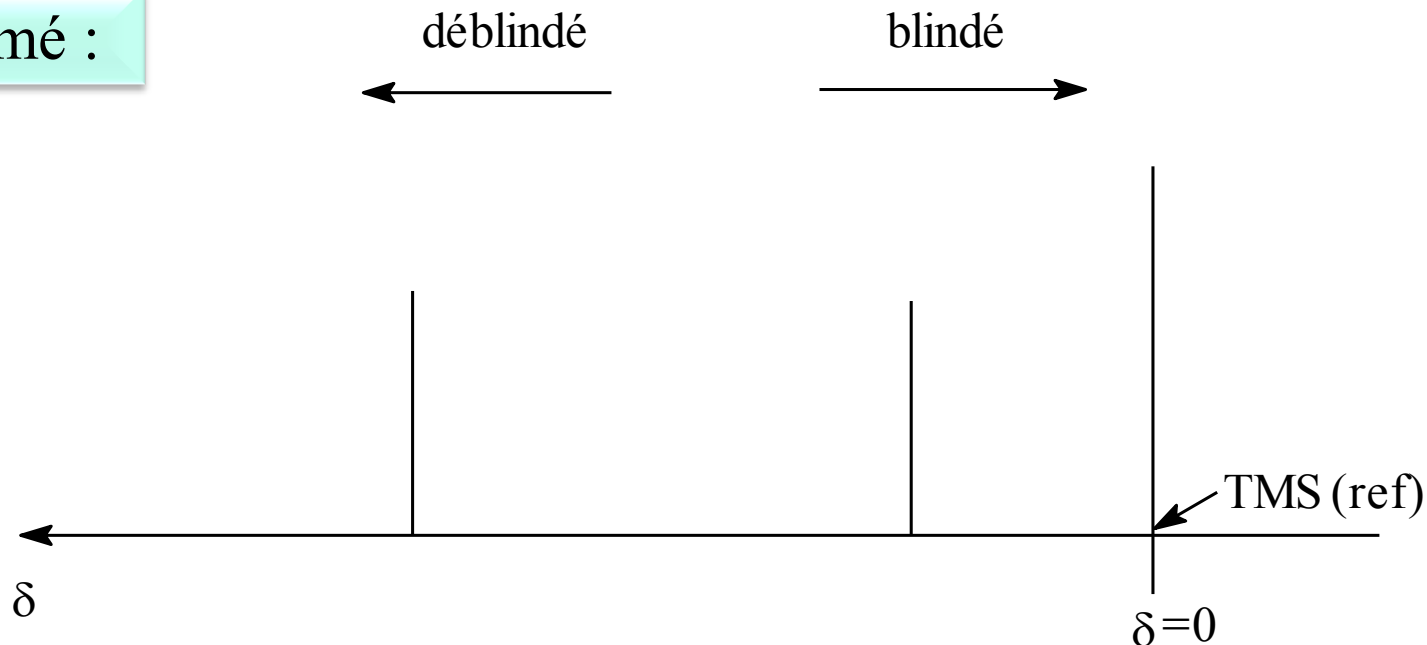
$(\nu - \nu_{\text{réf}}) / \nu_0$ **est sans dimension** et très faible.

C'est pourquoi on multiplie le rapport par 10^6 et ainsi δ s'exprime
« en partie par million » (ppm).

**Ainsi, le déplacement chimique est indépendant
de B_0 et de ν_0
et donc de l'appareil et de sa fréquence propre.**

**On peut ainsi comparer tout spectre,
provenant d'appareils différents,
dont l'échelle en abscisse est
le déplacement chimique.**

En résumé :



Pour le TMS $\delta = 0$.

Dans la pratique δ est compris entre 0 et 14.

Un environnement attracteur déblindé : δ élevé.

Un environnement donneur blinde : δ petit.

4.5. « Environnement » et exemples de valeurs du déplacement

L'environnement dépend :

- des hétéroatomes liés
 - soit directement à l'atome H,
 - soit liés à l'atome de carbone qui le porte ;
- soit de l'existence ou non d'insaturations à proximité (doubles liaisons, triples liaisons, cycle aromatique).

Tableau n°1 : hydrocarbures saturés.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Méthane CH_4	0,23
Alkyle primaire R CH_3	0,8 - 1,0
Alkyle secondaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}_2$	1,2 - 1,4
Alkyle tertiaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CH}$	1,4 - 1,7

On retiendra :

$\delta (\text{CH}_3) < \delta (\text{CH}_2) < \delta (\text{CH})$
valeurs de δ proches de 1 ppm

Tableau n°2 : hydrocarbures insaturés.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Alcène terminal $R_2C=CH_2$	4,6 - 5,0
Alcène non terminal $R_2C=C \text{ HR}'$	5,2 - 5,7
Alcyne vrai $RC\equiv CH$	1,7 - 3,1
Allylique $R_2C=C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R}' \end{array}$	1,6 - 1,9

On retiendra :

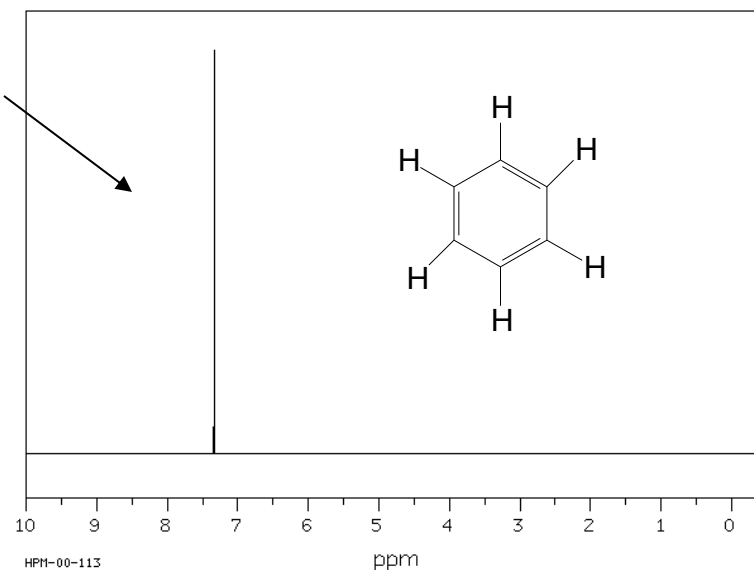
Les protons éthyléniques sont très déblindés (phénomène dû à la présence de la double liaison qui modifie fortement le champ magnétique ressenti).

Tableau n°3 : présence de cycle aromatique et conséquence.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Benzylique ArCH_2R	2,2 - 2,5
Aromatique ArH	6,0 - 9,5

Spectre du benzène

δ (H-Ar) voisin de 7



On retiendra :

Les protons aromatiques sont très déblindés.

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology . http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Tableau n°4 : présence d'hétéroatomes électronégatifs.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Chloroalcane RCH_2Cl	3,6 - 3,8
Bromoalcane RCH_2Br	3,4 - 3,6
Iodoalcane RCH_2I	3,1 - 3,3
Éther $\text{RCH}_2\text{OR}'$	3,3 - 3,9
H en α du groupe alcool RCH_2OH	3,3 - 4,0
Cétone RCOCH_3	2,1 - 2,6
Aldéhyde RCOH	9,5 - 9,6
Acide carboxylique RCOOH	environ 13

On retiendra :

Les atomes H sont **déblindés** ($\delta \gg 1$)
si l'atome C qui les porte, **est lié à un atome électronégatif**.
On remarque que le H des aldéhydes et des acides carboxyliques sont les plus déblindés (δ de 9 à 13).

Tableau n°5 : les alcools et les amines.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
H du groupe alcool ROH	variable⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0 suivant R pic peu net
H du groupe amine RNH ₂	suivant R pic peu net variable⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0

⁽¹⁾ cette valeur variable est due à la possibilité qu'a ce H, à faire des liaisons hydrogène.

On retiendra :

**On en déduit que les H de OH ou NH₂
ne s'attribuent pas en raisonnant sur le déplacement.**

Tableau n°6 : influence de l'électronégativité d'un substituant sur les H d'un groupement méthyle.

CH₃Z	CH₃F	CH₃OH	CH₃Cl	CH₃Br	CH₃I	CH₃H
Électronégativité de Z	4,0	3,4	3,2	3,0	2,7	2,2
δ des H du groupe CH₃ en ppm	4,26	3,40	3,05	2,68	2,16	0,23

On retiendra :

Plus l'électronégativité de Z augmente, plus le proton est déblindé.

Tableau n°7 : effets cumulatifs de plusieurs substituants.

	CH₃Cl	CH₂Cl₂	CHCl₃
δ/ppm	3,05	5,30	7,27

Tableau n°8 : influence de la distance par rapport au groupement électroattracteur sur le déplacement.

	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$			$(\text{CH}_3)_2\text{CH—I}$	
δ/ppm	1,06	1,81	3,47	1,89	4,24

On retiendra :

L'effet de déblindage dû à la présence de groupe électroattracteur **diminue rapidement lorsque la distance augmente** par rapport au carbone qui le porte.

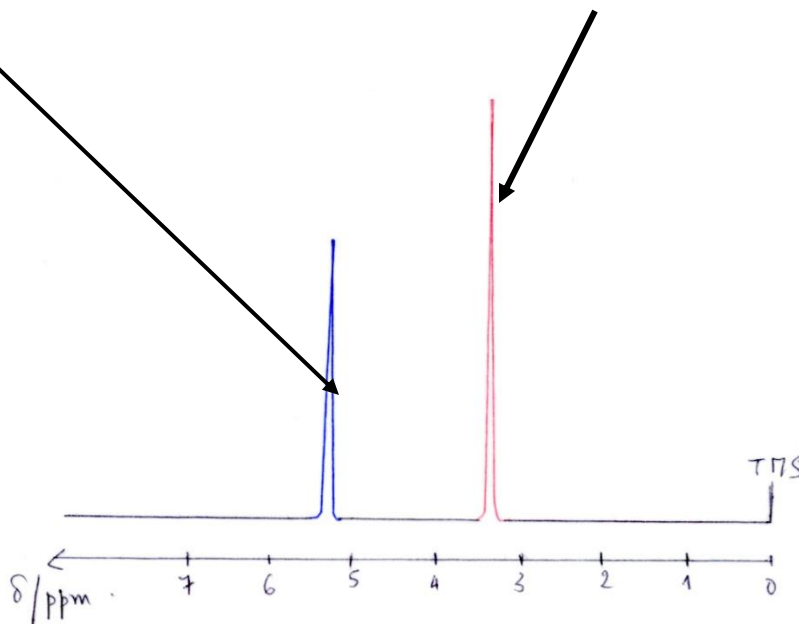
4.6. Exemples d'interprétation de quelques spectres à partir de la comparaison des déplacements seuls

1^{er} exemple $\text{Cl-CH}_2\text{-O-CH}_3$

H de CH_2 déblindés
par O et Cl

H de CH_3 déblindés par O

Allure du
spectre à 90 MHz



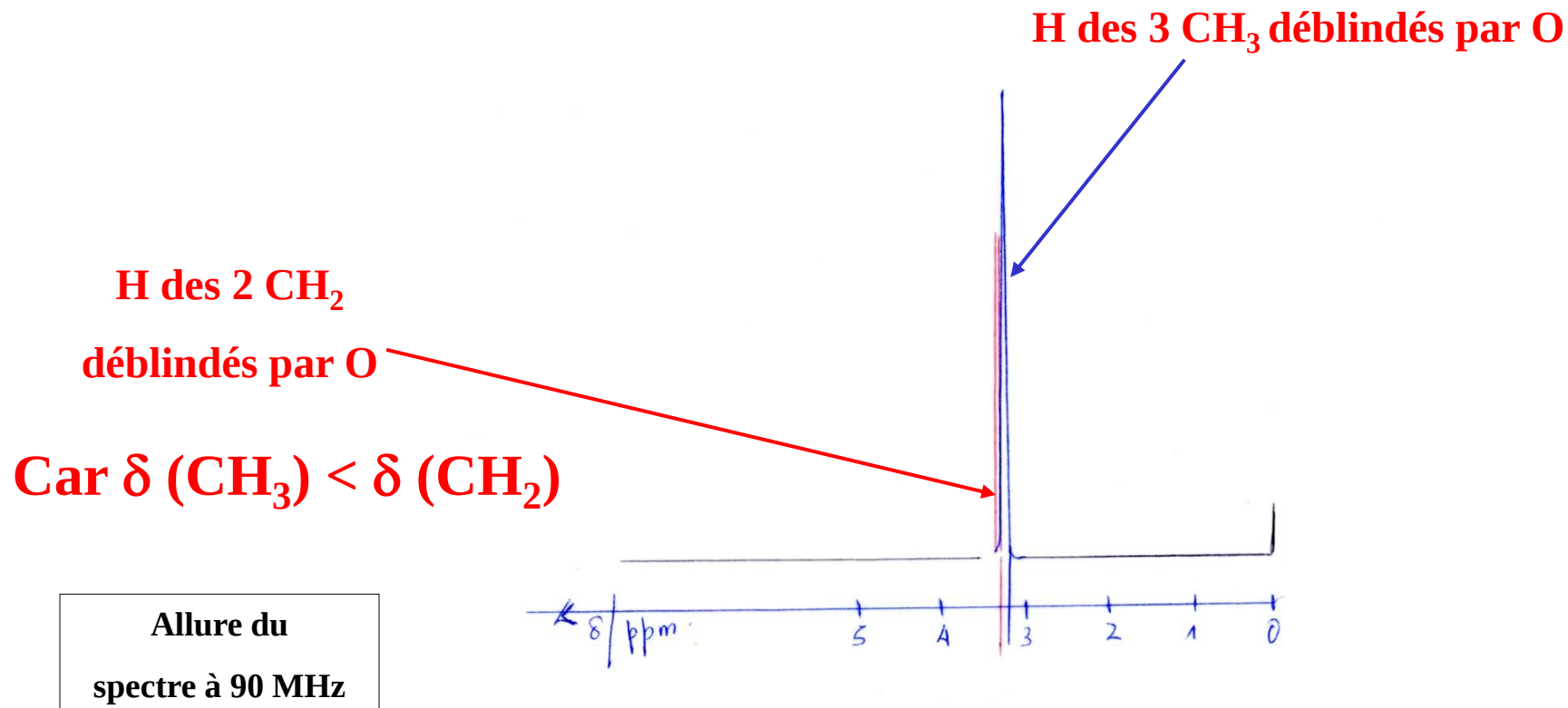
Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

4. Le déplacement chimique

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

2^e exemple CH3OCH2CH2OCH3

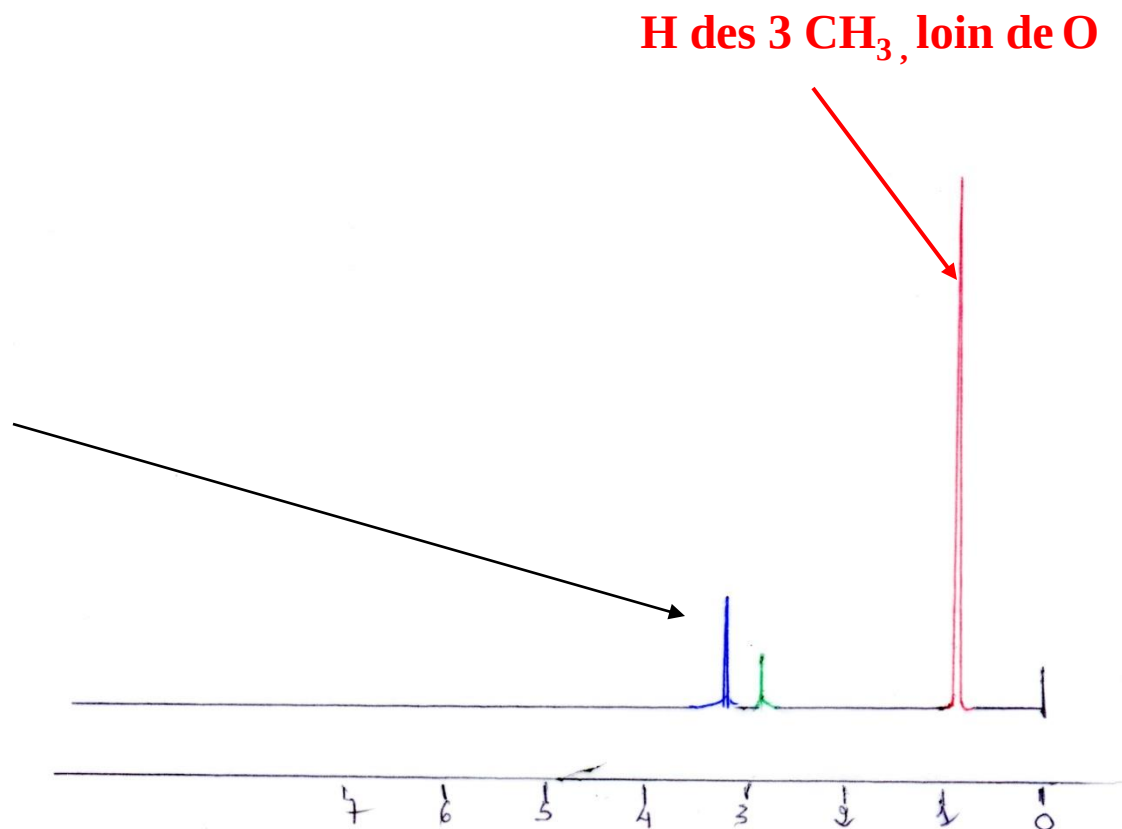


Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

3^e exemple $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$

Ici, il est difficile
d'attribuer les
deux signaux vers
3 ppm sur les
seuls critères de
déplacement
car le H de OH
peut sortir de
0,5 à 5 ppm.

Allure du
spectre à 90 MHz



Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

4. Le déplacement chimique

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

5. PROTONS CHIMIQUEMENT EQUIVALENTS. INTENSITÉ DU SIGNAL – COURBE D'INTÉGRATION

5.1. Définition des protons « chimiquement équivalents »

Protons présentant le même environnement électronique.

Ils résonnent donc à la même fréquence

et sont **caractérisés par le même δ .**

Ils sont dits « isochrones ».

Comment trouver les protons chimiquement équivalents ?

Pour faire simple :

Les protons portés par un même atome de carbone sont équivalents s'il n'y a aucun empêchement à la libre rotation.

Les deux H vinyliques, portés par un carbone portant une liaison double, ne sont pas équivalents,
car la liaison double empêche la libre rotation.

5.2. Proportionnalité entre intensité du signal et nombre de protons chimiquement équivalents

Description :

La courbe d'intégration du spectre est tracée en décalé.

La courbe a un aspect de marches d'escalier.

Une nouvelle marche apparaît à chaque nouveau signal.

La hauteur de chaque marche est proportionnelle au nombre de protons chimiquement équivalents.

Détermination du nombre de protons chimiquement équivalents à l'aide de la courbe d'intégration

Par voie informatique :

Tous les appareils actuels sont pilotés par ordinateur, assurent l'intégration et indiquent la proportion entre protons de même environnement.

De façon manuelle (lecture de spectres sur ouvrage scolaire) :

La hauteur entre deux marches est mesurée par exemple à l'aide d'une règle.

Mode d'emploi pour une détermination manuelle

Si la formule brute est connue :

- Déterminer la somme des hauteurs, de chacun des signaux : Σh .
- En divisant Σh par le nombre total de protons que possède la molécule, on en déduit la hauteur relative à un proton.
- On détermine alors pour chaque signal le nombre de protons chimiquement équivalents.

Autre méthode, si on ne connaît pas la formule brute :

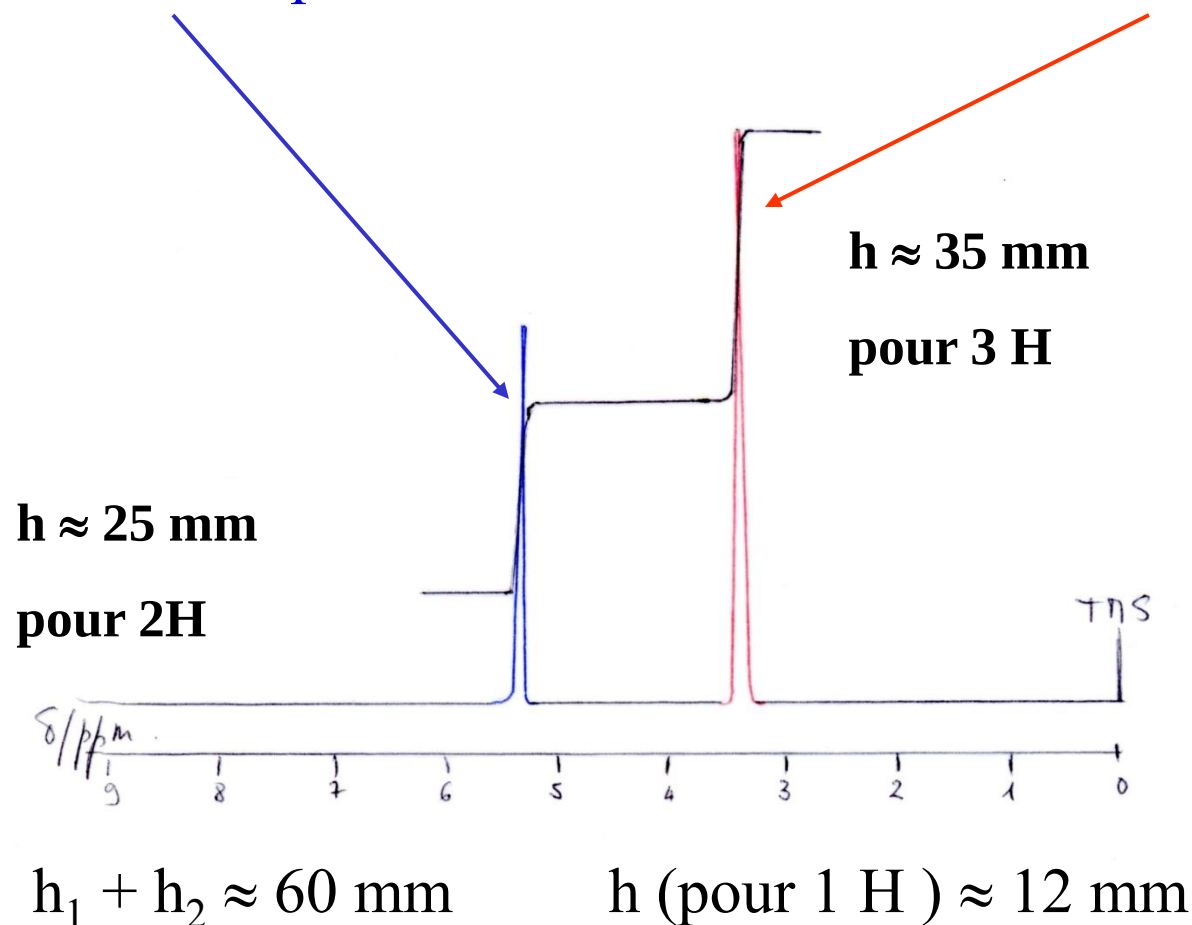
En divisant ces hauteurs par la plus petite d'entre elles et en arrondissant, on en déduit les proportions entre protons de même environnement.

Exemples

1^{er} exemple Cl-CH2-O-CH3

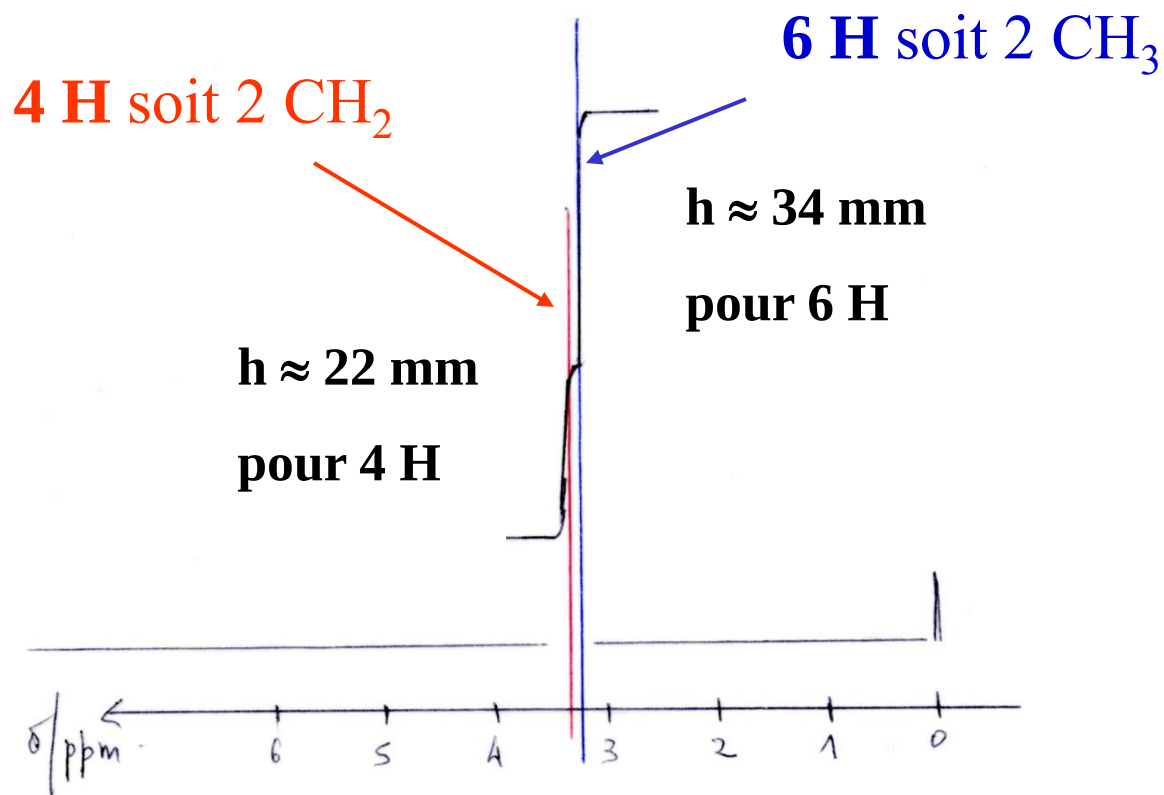
2 H très déblindés par O et Cl

3 H déblindés par O



Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

2^e exemple CH3OCH2CH2OCH3

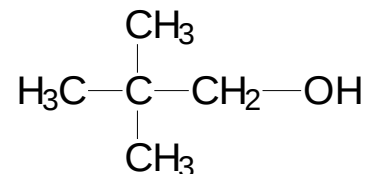


$$h_1 + h_2 \approx 56 \text{ mm}$$

$$\underline{h \text{ (pour 1 H) } \approx 5,6 \text{ mm}}$$

Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

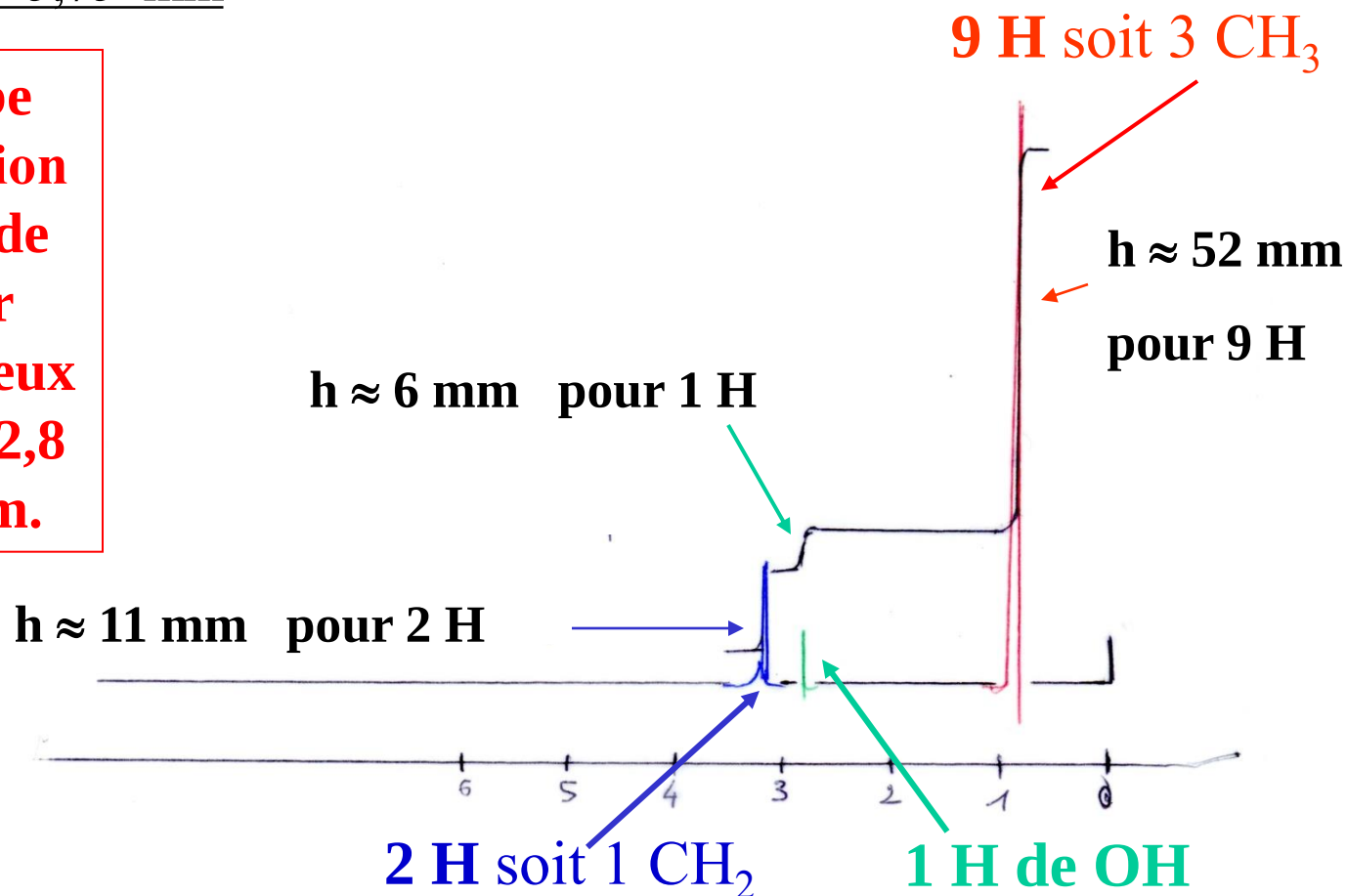
3^e exemple (CH₃)₃CCH₂OH



$$h_1 + h_2 + h_3 = 69 \text{ mm}$$

$$h \text{ (pour 1 H)} \approx 5,75 \text{ mm}$$

La courbe d'intégration a permis de trancher entre les deux signaux à 2,8 et 3,2 ppm.



Source : D'après Chimie organique de K.P.C. Vollhardt, 1990, de Boeck Université.

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

5. Protons chimiquement équivalents. Intensité du signal – courbe d'intégration

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

6. LE COUPLAGE SPIN-SPIN ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

6.1. Observations

Exemples précédents :

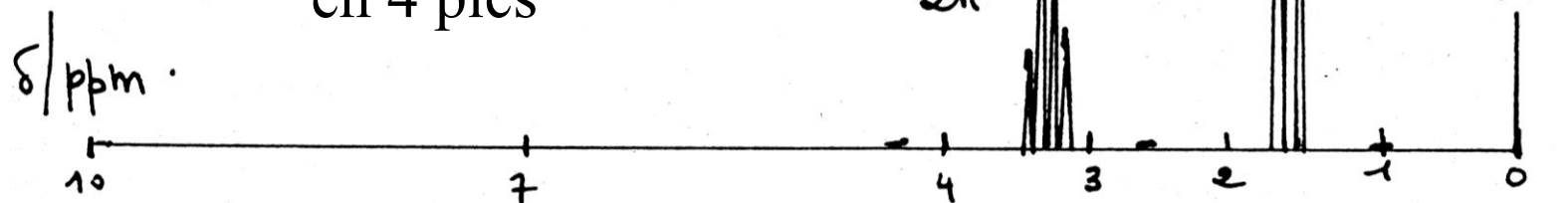
Les spectres sont constitués de pics effilés appelés **singulets**,
car les **atomes d'hydrogène équivalents sont toujours séparés
par un atome (C ou O) ne portant pas de H.**

6.1. Observations (suite)

Allure du spectre
de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

Signal éclaté
en 3 pics

Signal éclaté
en 4 pics



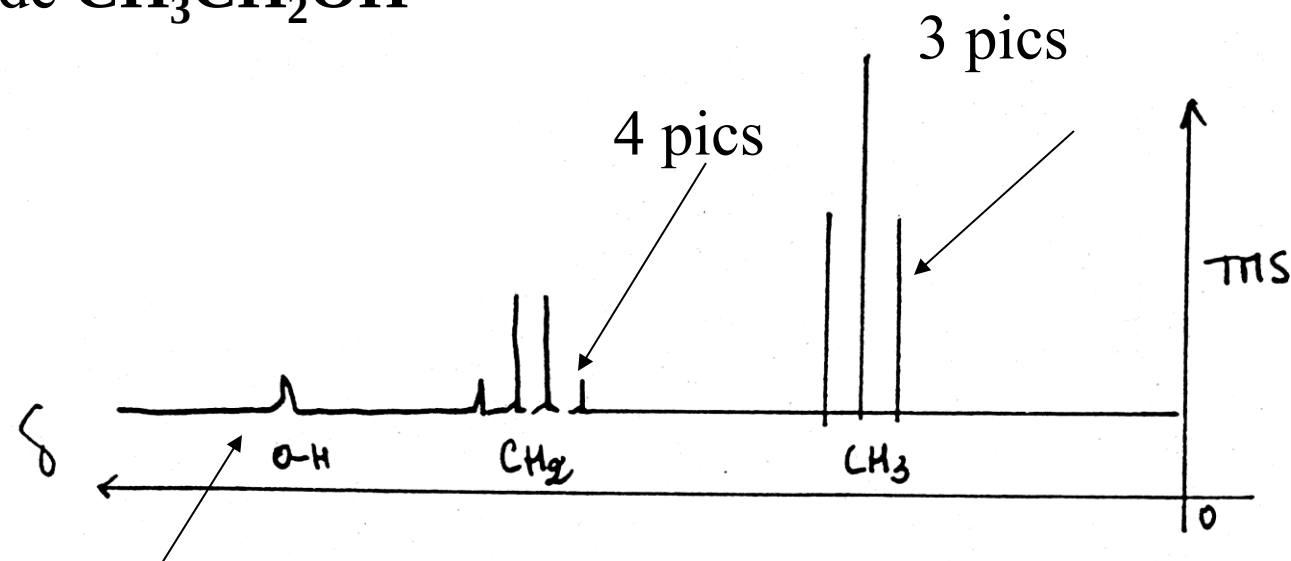
Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

6.1. Observations (suite)

Allure du spectre
de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



1 raie

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

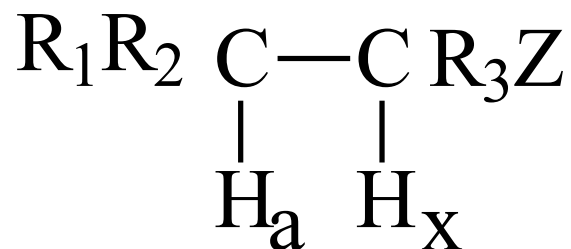
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

6.2. Interprétation

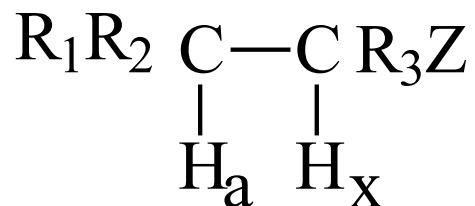
6.2.1. Définition du couplage spin-spin à partir d'un exemple mettant en jeu deux protons

Pour deux protons non chimiquement équivalents H_a et H_x ,

soit la molécule



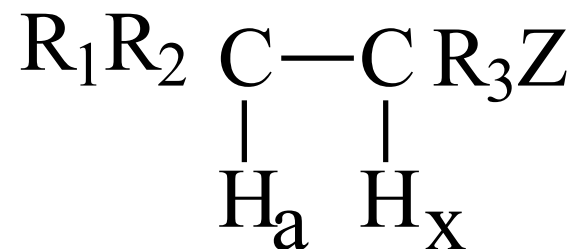
H_a et H_x non chimiquement équivalents présentent une résonance pour $\delta_A \neq \delta_X$.



Les électrons de la molécule entrent en interaction magnétique aussi bien avec le spin du proton H_x qu'avec celui du proton H_a .

Le nuage électronique établit ainsi un « couplage » entre les spins des deux noyaux : c'est le couplage spin-spin.

Par l'intermédiaire de ce couplage, **chacun des deux protons crée, réciproquement, un petit champ local au niveau de l'autre, ce champ se renversant quand son état de spin se renverse.**



Ainsi, le **proton H_x** crée un champ magnétique local B_{loc} , très faible, qui **modifie très légèrement le champ ressenti par H_A** et **réciroquement**.

On admettra que B_{loc} ne **dépend que de la position relative des H** dans la structure **et est indépendant de B_0** .

H_A et H_x sont dits couplés.

6.2.2. Éclatement du signal

Le signal du proton H_X est dédoublé en 2 raies fines.

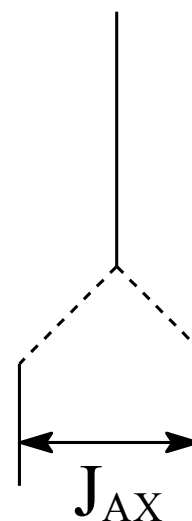
Le signal du proton H_A est dédoublé en 2 raies fines.

L'écart entre les deux raies est appelé :

constante de couplage,

notée, **J_{AX}**

et s'exprime en Hz.



Ainsi chaque signal s'est dédoublé en 2 raies présentant le même écart

et sortant aux fréquences : $\nu \pm J_{AX}/2$.

Distance entre les atomes couplés

Nombre de liaisons séparant les protons couplés	Nom donné au couplage : couplage dit en
2 $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{X} \end{array}$	${}^2\text{J}_{\text{AX}}$
3 $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{X} \end{array}$	${}^3\text{J}_{\text{AX}}$ le plus fréquent
4 $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{X} \end{array}$	${}^4\text{J}_{\text{AX}}$

Un couplage en ${}^4\text{J}$ est considéré comme négligeable dans le cas général où les rotations des liaisons restent libres.

6.2.3. Généralisation :

S'il existe un groupe de n protons H_X équivalents, couplés à un proton H_A , chacun d'entre eux crée un champ local B_{loc} de même grandeur qui, selon son état de spin, se retranche ou s'additionne au niveau du proton H_A .

L'addition de ces champs locaux donne naissance, pour le **signal relatif au proton H_A à un multiplet à $n + 1$ pics,** séparés les uns des autres d'un même intervalle, égal à la constante de couplage.

Les intensités des pics se répartissent selon le triangle de Pascal (procédé mnémotechnique).

Nombre n d'atomes H¹ équivalents couplés	Nombre de pics = $n+1$	Nom du signal	Rapports d'intégration des pics individuels triangle de Pascal
0	1	singulet	1
1	2	doublet	1:1
2	3	triplet	1:2:1
3	4	quadruplet	1:3:3:1
4	5	quintuplet	1:4:6:4:1
5	6	sextuplet	1:5:10:10:5:1
6	7	septuplet	1:6:15:20:15:6:1

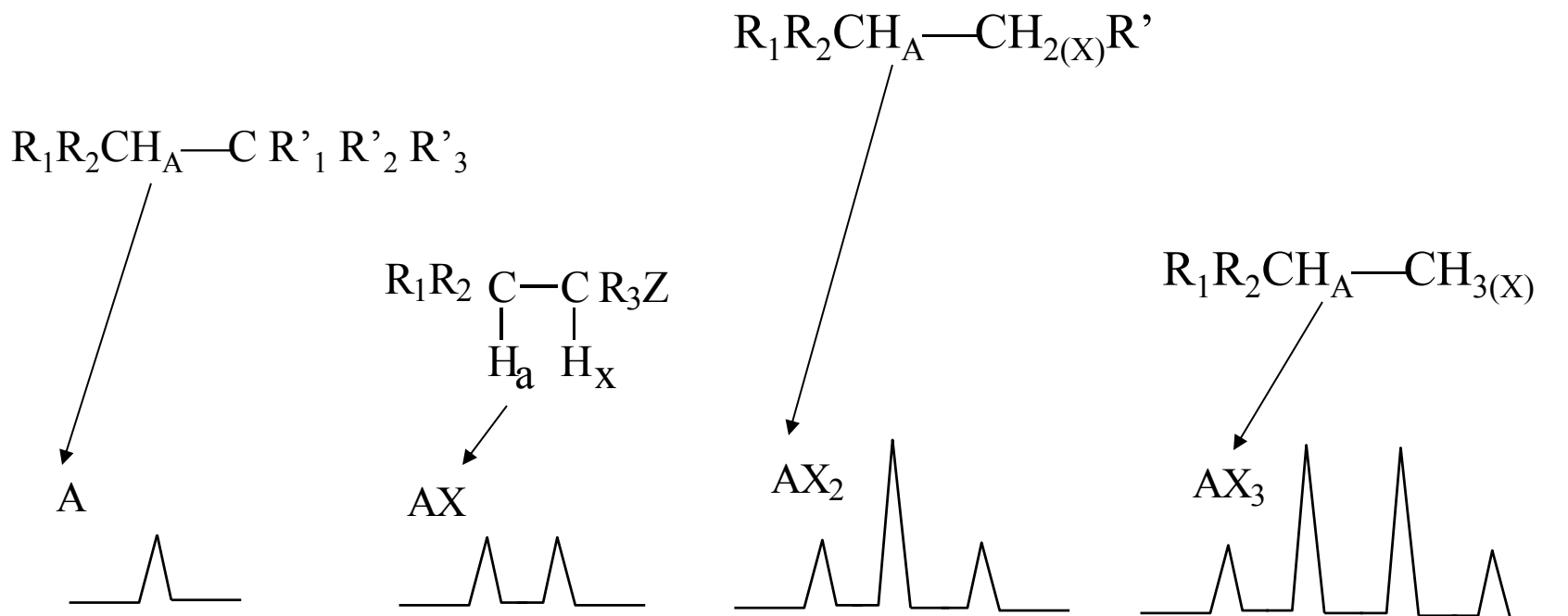
Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Exemples de multiplets pour l'atome H_A .

Le signal qui sort à δ_A est éclaté ou non.



**Chaque proton d'un groupement
est également couplé à chacun
des protons équivalents de l'autre
groupement.**

En indice, est indiqué le nombre de protons
équivalents relatifs à chaque lettre,



Exemples de systèmes A_mX_p



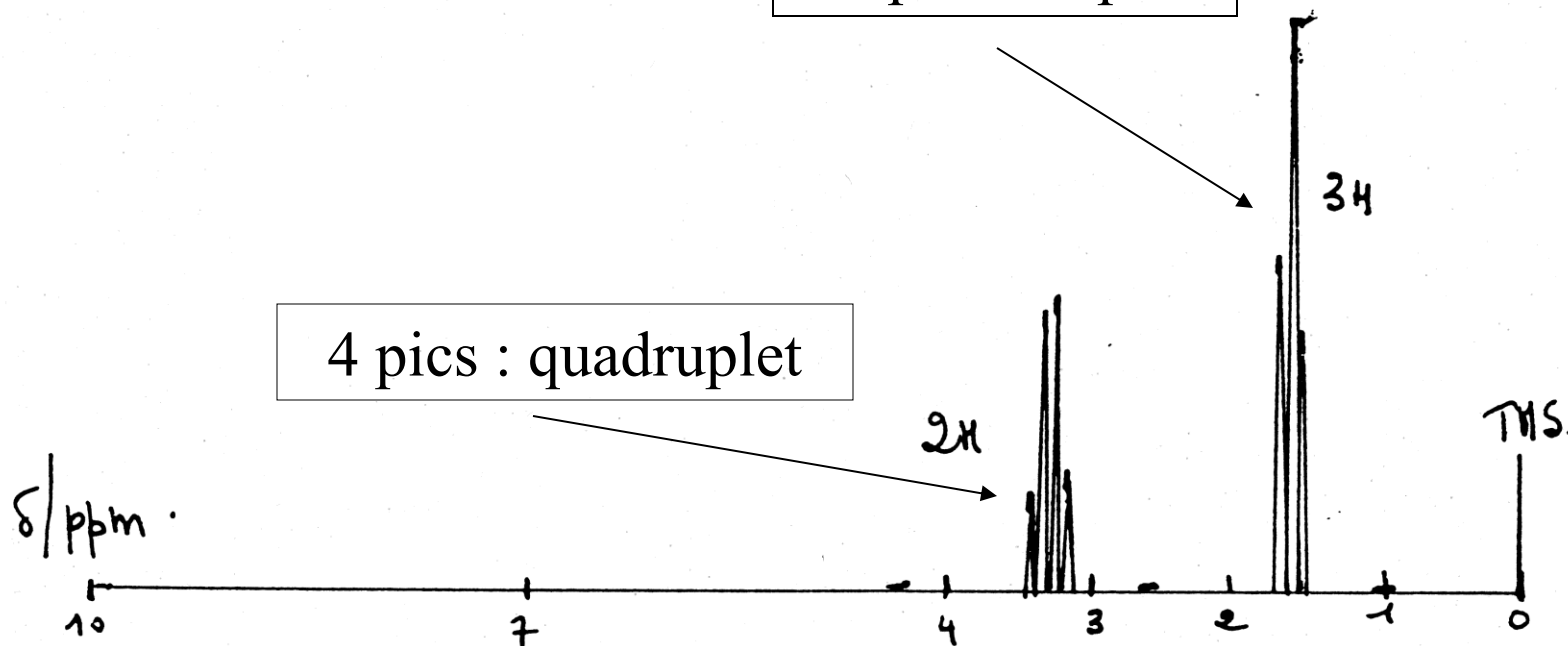
Le signal de A, couplé à 2 X est un triplet.

Le signal de X, couplé à 3 A est un quadruplet.



3 pics : triplet

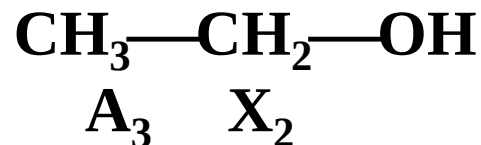
4 pics : quadruplet



Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

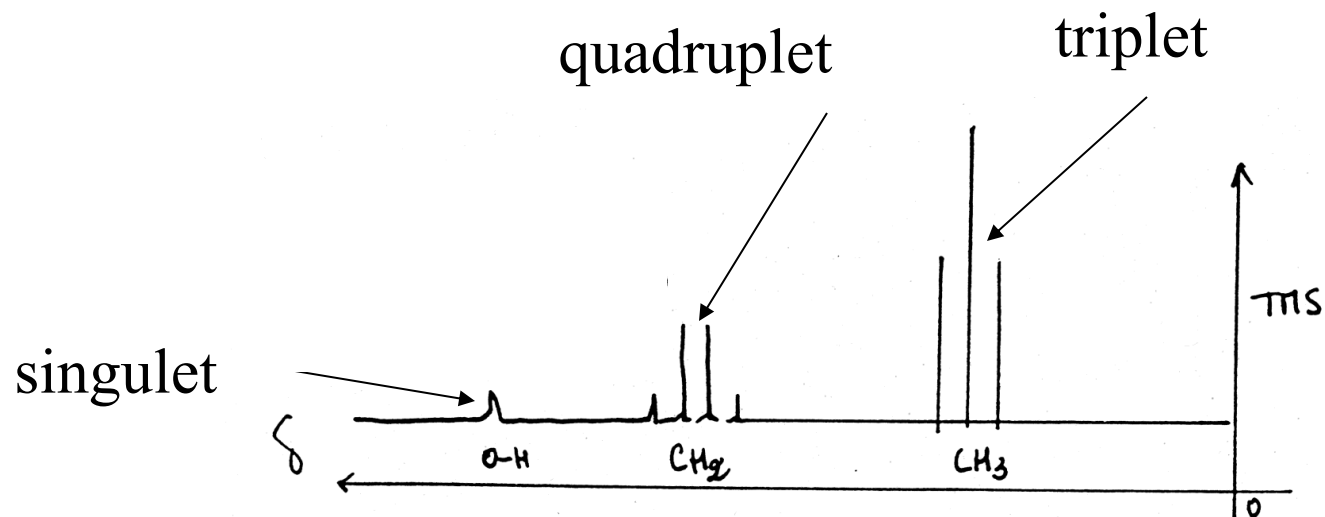
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013



H de OH devrait être couplé avec les 2 H de CH₂ et réciproquement.

Mais ce **H de OH est mobile et le couplage est, très souvent, non observé.**

Ceci est fréquent avec les protons des alcools et amines.



Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

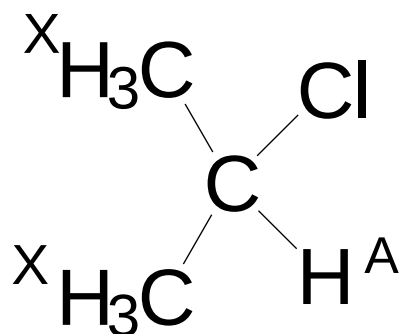
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Groupe « isopropyle » $(\text{CH}^{\text{X}}_3)_2\text{CH}^{\text{A}}$

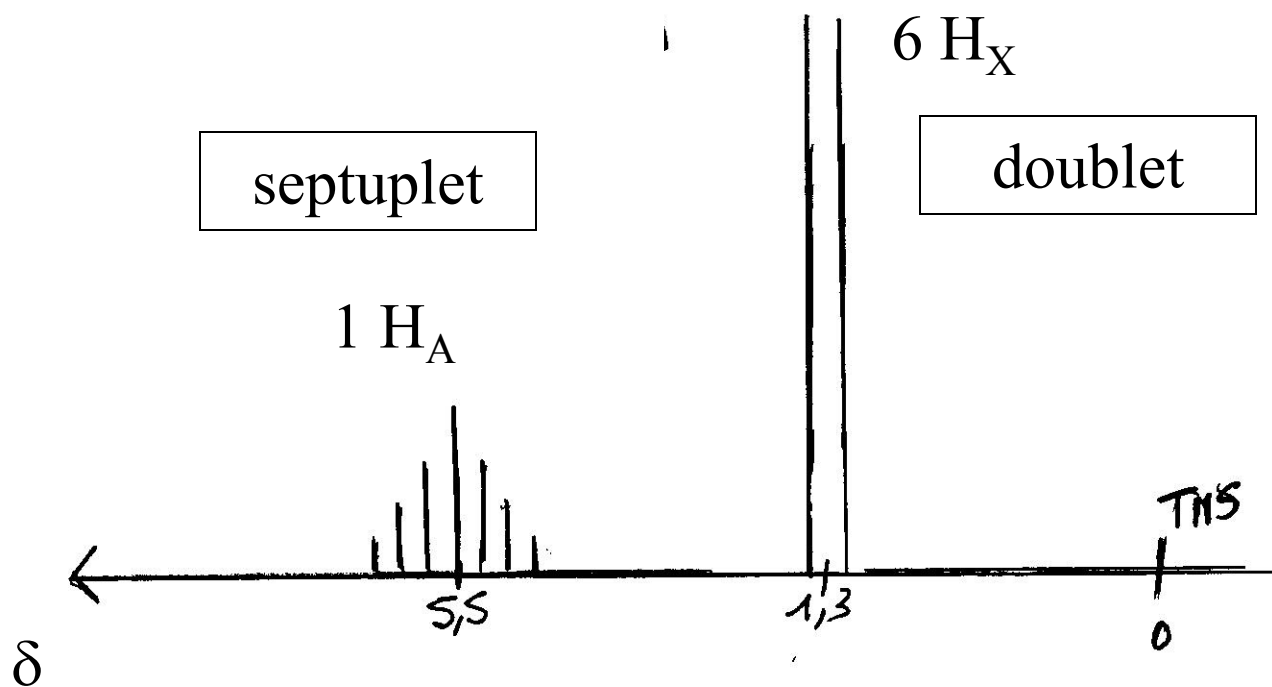
H^{A} est couplé avec les 6 atomes H (2 groupes CH_3), notés X, d'où couplage **AX_6** .

H^{A} est caractérisé par un septuplet.

Les **H des groupes méthyle sortent en doublet.**



AX₆



Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

6.3. Cas de trois types de H non chimiquement équivalents et couplés entre eux.

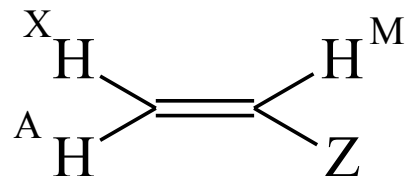
Soit a protons chimiquement équivalents nommés A.

Soit m protons chimiquement équivalents nommés M.

Soit p protons chimiquement équivalents nommés X.

Nous sommes en présence d'un ensemble $A_a M_m X_p$.

6.3.1. Le système le plus simple AMX est rencontré avec les vinyliques



Du fait du blocage à la libre rotation due à la présence de la double liaison, les protons H_A , H_M et H_X ne sont pas chimiquement équivalents.

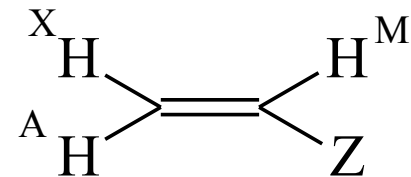
Leurs signaux sont respectivement observées pour ν_A , ν_M et ν_X

H_A et H_M sont couplés en 3J avec une constante de couplage notée J_{AM} .

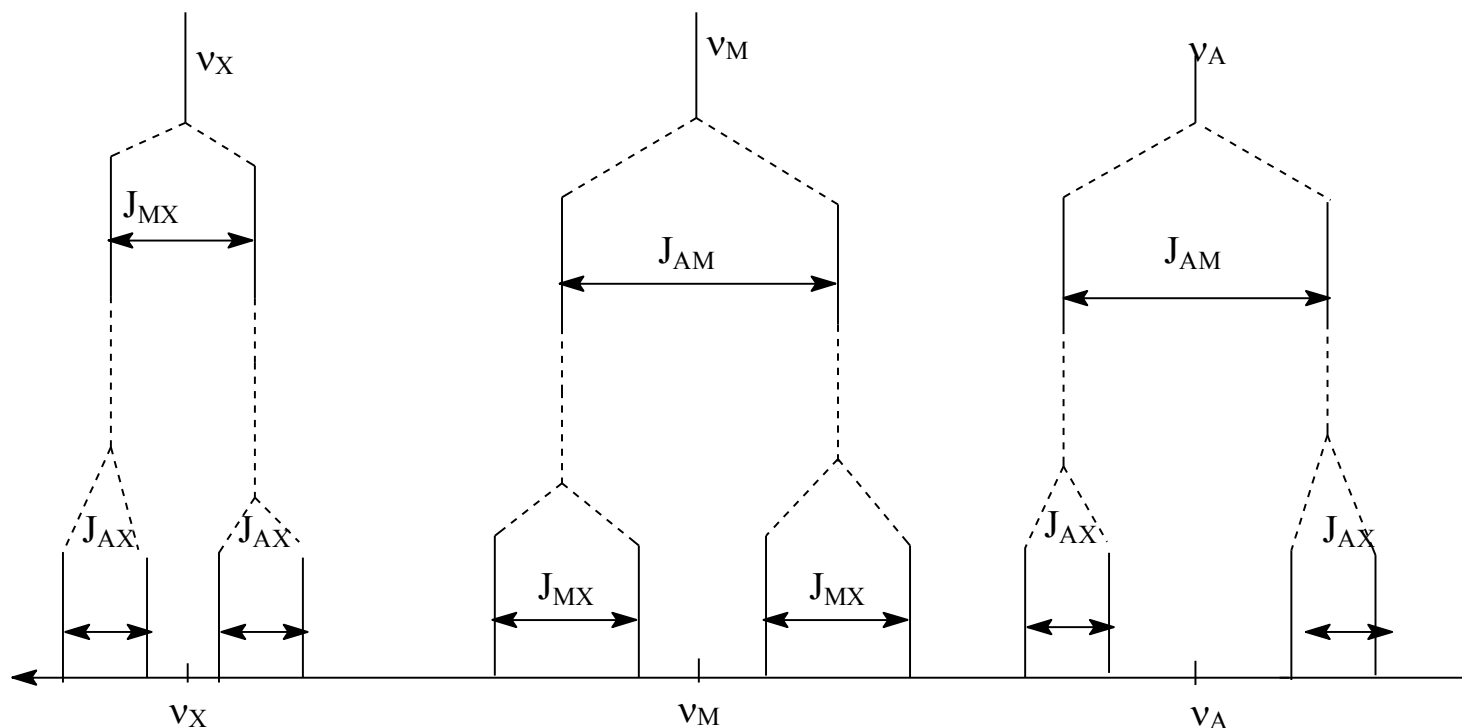
H_M et H_X sont couplés en 3J avec une constante de couplage notée J_{MX} .

H_A et H_X sont couplés en 2J avec une constante de couplage notée J_{AX} .

Allure très schématique du spectre



L'expérience montre que $J_{\text{AM}} > J_{\text{MX}} > J_{\text{AX}} \neq 0$



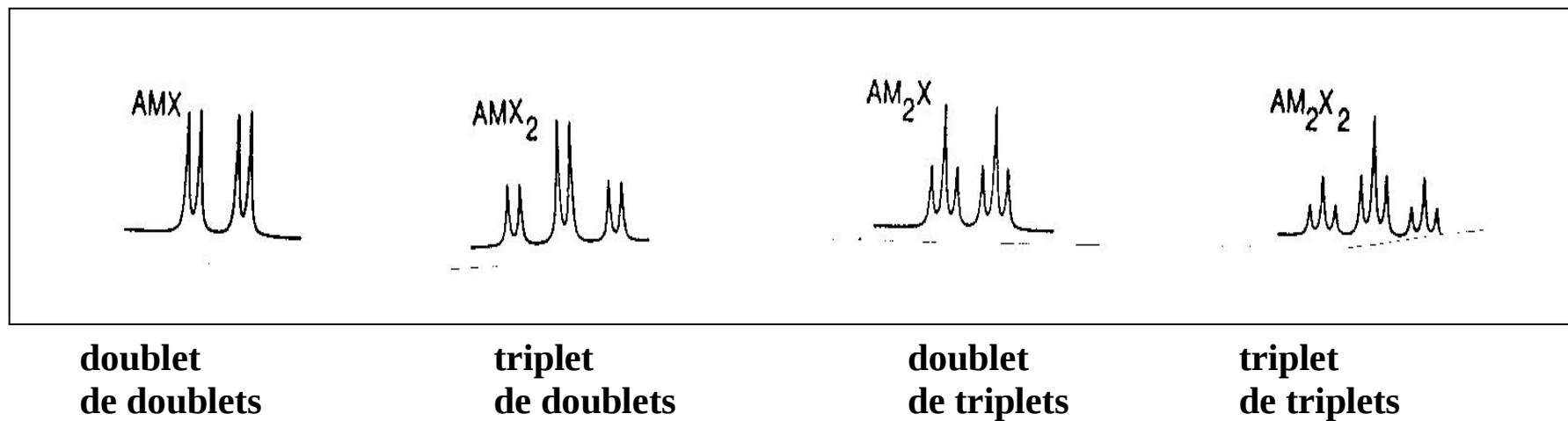
Chaque signal a éclaté en doublet de doublet.

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

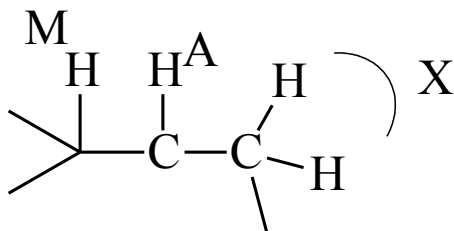
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

6.3.2. Divers exemples de multiplets



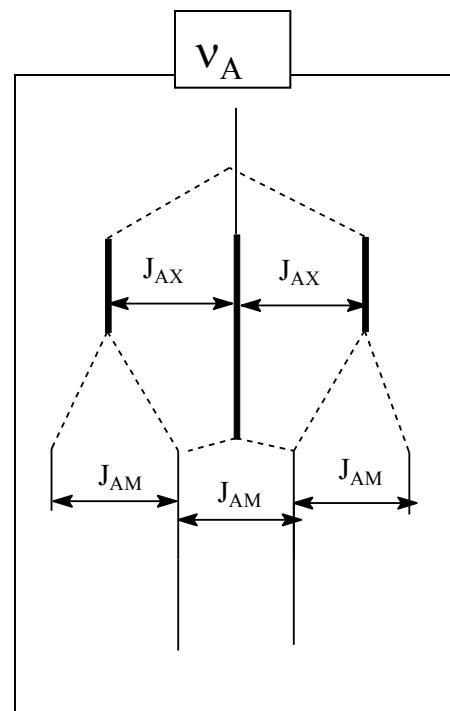
6.3.3. Exemple de simplification de systèmes $A_aM_mX_p$ par l'existence de couplages quasi-identiques et des couplages nuls

1^{er} exemple AMX_2



Spectre observé

**4 raies
équidistantes
constituent le signal**

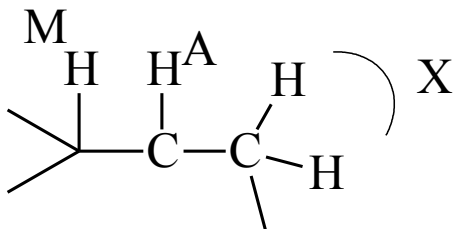


Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Interprétation



A et X d'une part,
A et M d'autre part,
ont un couplage en 3J
avec $J_{AM} = J_{AX}$

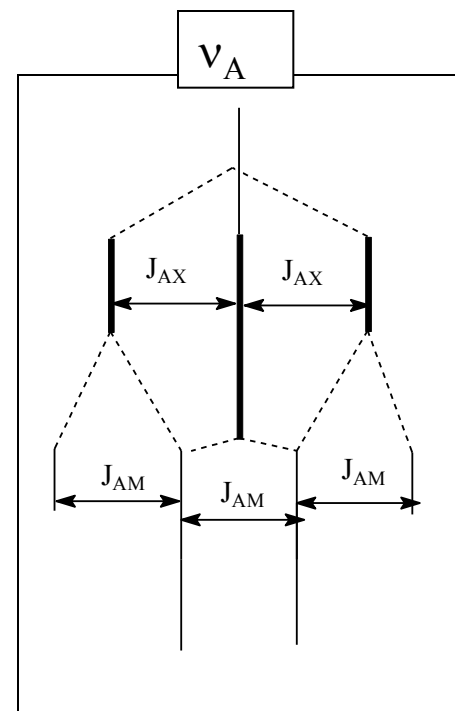
Couplage de M et X en
 4J : avec $J_{MX} = 0$

H^A couplé aux 2 H^X donne un triplet

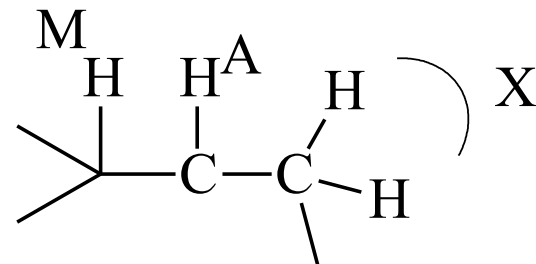
**Puis chaque raie du triplet est dédoublée,
dû au couplage de A avec M.**

Comme $J_{AM} = J_{AX}$, il y a superposition.

Au final on a 4 raies équidistantes.



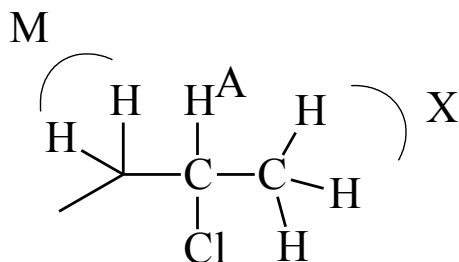
En résumé :



Par superposition des raies, on a un quadruplet semblable à la figure qu'on aurait obtenue si H_A était couplé à 3 protons.

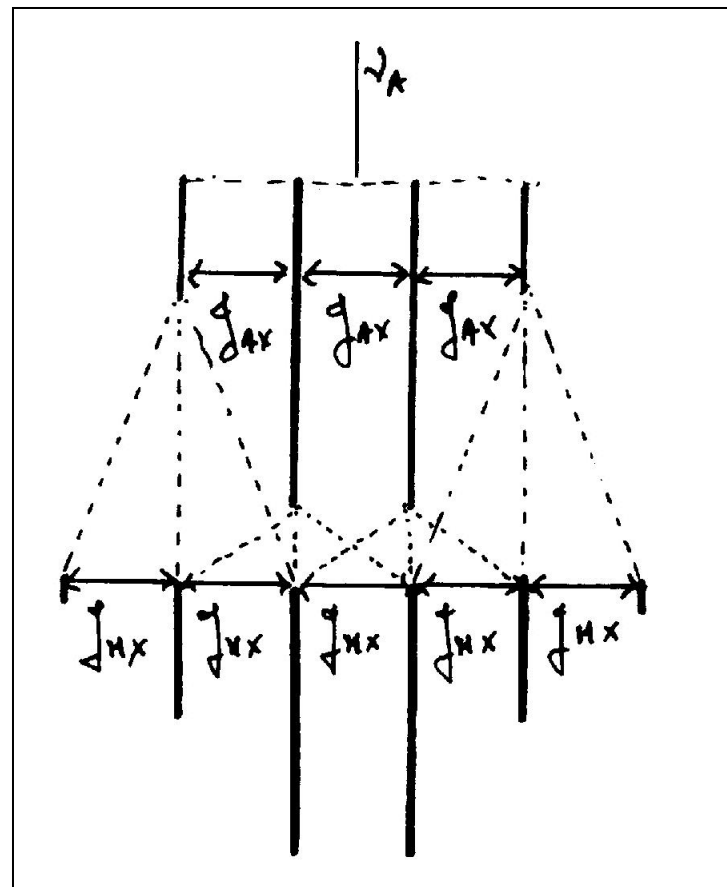
Tout se passe comme si
 H_A était couplé à 3 protons ($2X + 1M$).
Le signal est donc 1 quadruplet.

2^e exemple AM₂X₃



Couplages en ³J avec J_{AM} = J_{AX}
Couplage en ⁴J : J_{MX} = 0

Le quadruplet détripilé
 conduit par superposition à
 un sextuplet.



Tout se passe comme si
H_A était couplé à 5 protons (3X + 2M). Le signal est donc 1 sextuplet.

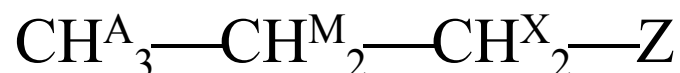
Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

6. Le couplage spin-spin ou l'interaction entre atomes d'hydrogène « voisins » non chimiquement équivalents

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Généralisation

Cas de groupes méthylènes enchaînés.



en toute rigueur couplage $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$

mais ${}^4J_{\text{AX}} \approx 0$ et $J_{\text{AM}} \approx J_{\text{MX}}$

Tout se passe comme si
M était couplé à 5 H équivalents.
M sort en sextuplet.

7. INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA RÉOLUTION DES SPECTRES

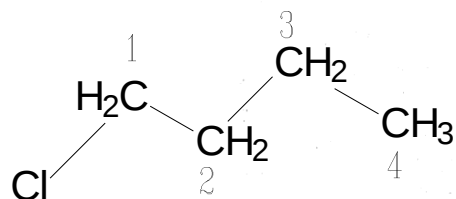
$\nu_A - \nu_X$ augmente avec le champ magnétique B_0
mais J_{ax} est indépendante de B_0 .

Ainsi dans l'échelle des déplacements :

$\delta_A - \delta_X$ est cst si B_0 croît

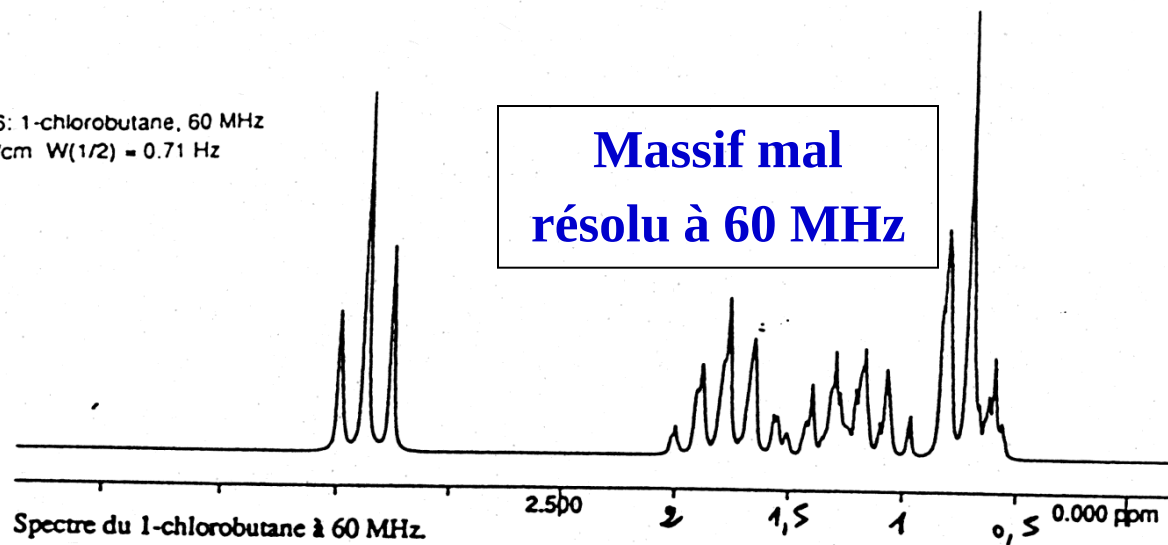
mais l'écart entre les raies, résultant du couplage,
diminue quand B_0 croît.

Si on augmente l'intensité du champ imposé,
la séparation des multiplets est améliorée
donc la résolution des spectres est améliorée.



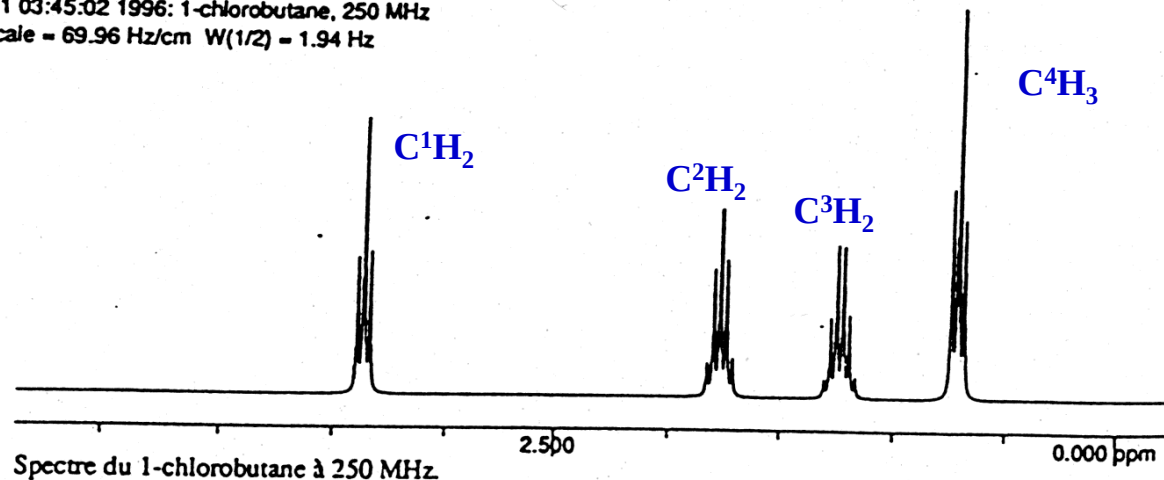
Wed May 1 03:42:56 1996: 1-chlorobutane, 60 MHz
W1: 1H Scale = 16.96 Hz/cm W(1/2) = 0.71 Hz

**Massif mal
résolu à 60 MHz**



**Exemple :
la même
molécule à
60 MHz et
250 MHz.**

Wed May 1 03:45:02 1996: 1-chlorobutane, 250 MHz
W1: 1H Scale = 69.96 Hz/cm W(1/2) = 1.94 Hz



À 250 MHz, les 4 massifs sont bien séparés.

Source : Document de formation en RMN Académie de Lyon.

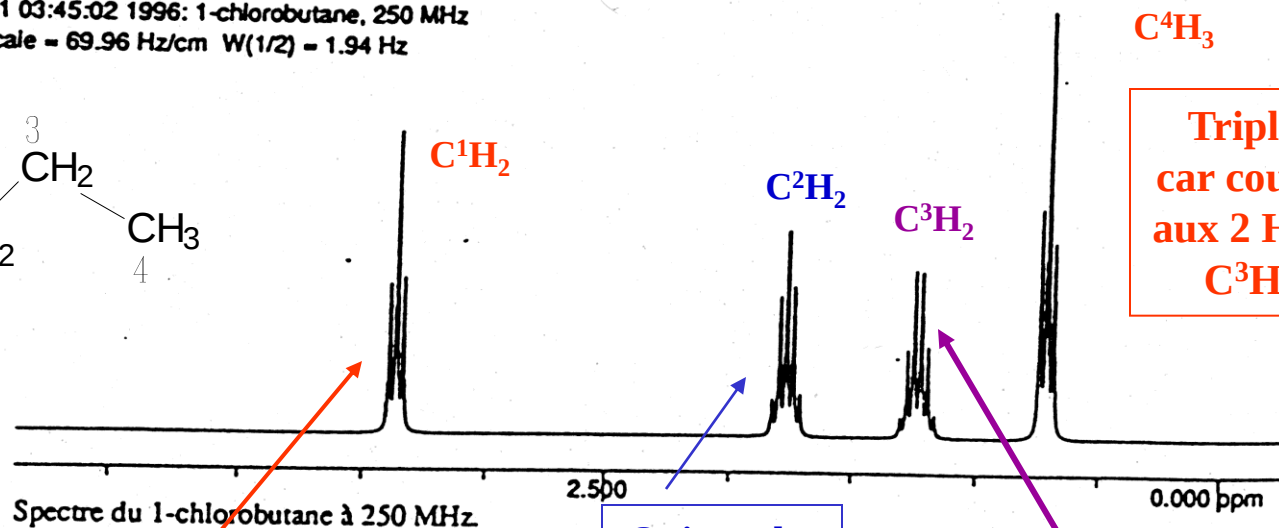
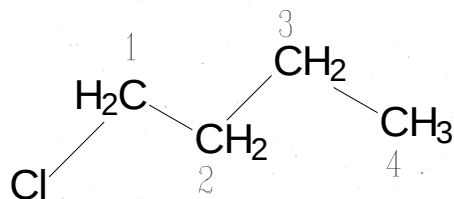
http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/phychi2/IMG/doc/Document_de_formation_RMN.doc

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

7. Influence de l'intensité du champ magnétique sur la résolution des spectres

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Wed May 1 03:45:02 1996: 1-chlorobutane, 250 MHz
 W1: 1H Scale = 69.96 Hz/cm W(1/2) = 1.94 Hz



Triplet
 car couplé
 aux 2 H de
 C^2H_2

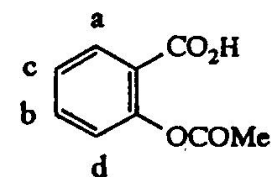
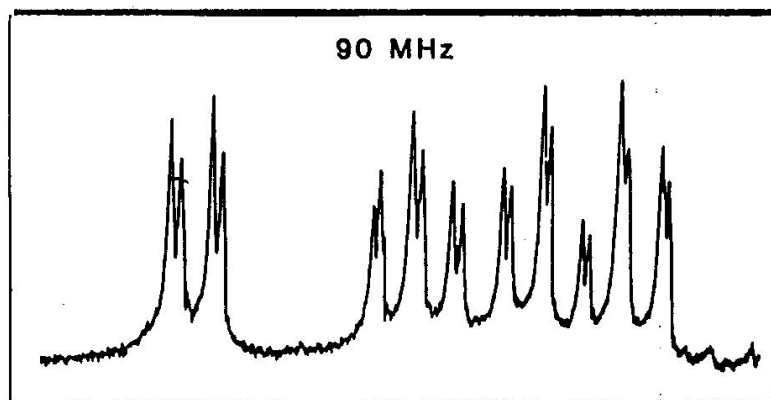
Quintuplet
 car couplé
 aux 2 H de
 C^3H_2 et aux
 2 H de
 C^1H_2

Sextuplet
 car couplé
 aux 2 H de
 C^2H_2 et aux
 3 H de
 C^4H_3

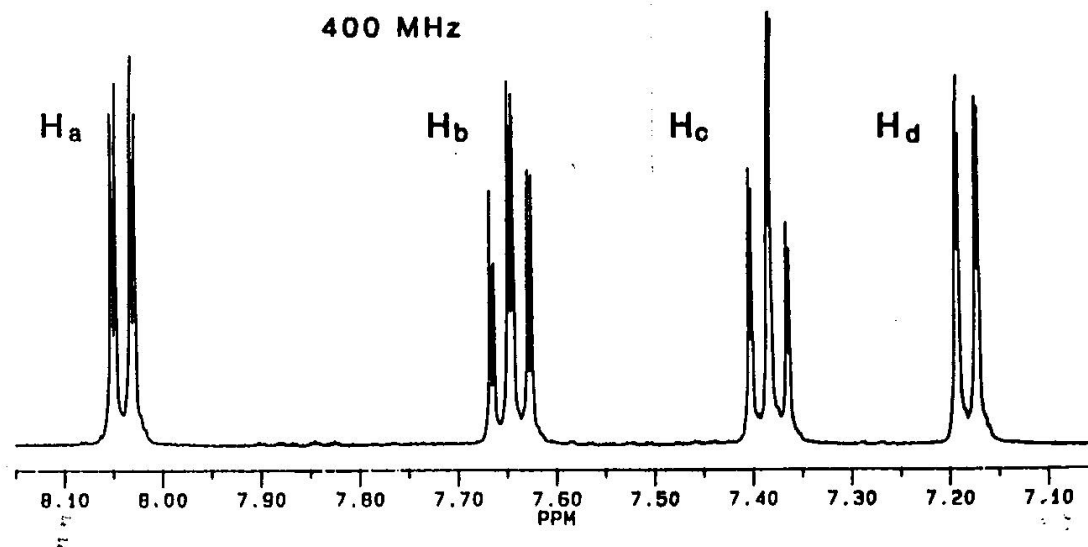
C^4H_3

Triplet
 car couplé
 aux 2 H de
 C^3H_2

Aspirine, étude des protons aromatiques :
on observe une **bonne séparation des massifs à 400 MHz**,
ce qui n'était pas le cas à 90 MHz.



aspirine



D'après **Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales**.

par Francis Rouessac,
Annick Rouessac chez Dunod.

- *Spectres des protons aromatiques de l'aspirine (en solution dans l'acétone-d₆). La figure reproduit les spectres d'un même échantillon, obtenus sur deux appareils, l'un fonctionnant à 90 et l'autre à 400 MHz.*

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

7. Influence de l'intensité du champ magnétique sur la résolution des spectres
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

8. EXEMPLES D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES IR ET RMN

8.1. Quelques notions pour interpréter des spectres IR (pages 104 ©109)

8.2. Exemple 1 : distinguer 2 molécules ayant la même formule brute et le même groupe fonctionnel ester (pages 110 à 120)

8.3. Exemple 2 : Déshydratation d'un alcool. Illustration d'une régiosélectivité (pages 121 à 131)

8.4. Exemple 3: Compléments à la Vidéo, « Identification d'une molécule par IR et RMN », présente sur le site Médiachimie (pages 132 à 139)

8.1. Quelques notions sur l'interaction de la matière avec le rayonnement infrarouge (IR)

L'énergie d'un rayonnement dans l'IR peut provoquer la vibration longitudinale de certaines liaisons ainsi que des vibrations angulaires entre liaisons.

Un rayonnement électromagnétique émis dans l'IR, de flux lumineux Φ_0 et de longueur d'onde λ traverse l'échantillon contenant la molécule à étudier.

Si la molécule absorbe, à cette longueur d'onde, il en ressort un rayonnement de flux $\Phi < \Phi_0$.

Le rapport $T = \Phi / \Phi_0$ est appelé transmittance .

La réalisation du **spectre** consiste à mesurer T pour différentes valeurs de la longueur d'onde. **Puis, en ordonnée, est portée la transmittance, et en abscisse, le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .**

L'étude de trois grands domaines du spectre permet de repérer les groupements fonctionnels importants.

* *La région 4000 - 1500 cm⁻¹* contient les **bandes de vibration longitudinale des principaux groupements C-H, O-H, C=O, N-H, ...**

Pour OH et N-H, on observe souvent des bandes plus ou moins larges en raison de l'existence de liaison hydrogène.

* *La région 1500 - 1000 cm⁻¹* contient **entre autres, la bande d'étirement longitudinal de la liaison C—O.**

C'est par ailleurs, une zone appelée « empreinte digitale » car on y trouve de nombreuses absorptions correspondant aux déformations angulaires de la molécule.

* *La région 1000 - 600 cm⁻¹* correspond aux **déformations angulaires** des liaisons C—H des composés éthyléniques et des cycles aromatiques non conjugués.

Principaux renseignements à tirer d'un spectre IR

Méthode :

Remarque : les spectres de **tous les hydrocarbures** présentent une bande d'absorption vers 3000 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison C—H. Cette bande ne permet donc pas de différencier les molécules.

Dans l'étude d'une molécule inconnue, la méthode éliminatoire suivante peut être utilisée.

Elle consiste à repérer l'existence, ou non, de quelques groupes fonctionnels aux bandes d'absorption bien caractéristiques et d'intensité notable.

1. Rechercher l'existence du groupe carbonyle C=O.

S'il est présent, une **bande intense apparaît vers 1700 cm^{-1}** avec des variations pouvant aller de $1660 - 1820\text{ cm}^{-1}$ suivant que C=O est conjugué ou non.

2. Si le groupe C=O est présent, il est intéressant de chercher s'il s'agit d'un aldéhyde, d'une cétone, d'un acide ou d'un dérivé.

- S'il s'agit d'un **acide carboxylique**, le groupe **O—H** doit être présent. Dans ce cas, il existe une **bande très élargie vers 3200 – 3400 cm⁻¹** et recouvrant l'absorption des C—H.
- S'il s'agit d'un **amide**, le groupe **N-H** présente une absorption vers **3500 cm⁻¹**.
- S'il s'agit d'un **ester**, le groupe **C—O** présente une absorption intense vers **1000 – 1300 cm⁻¹**.
- S'il s'agit d'un **anhydride**, deux bandes sont présentes vers 1760 et 1810 cm⁻¹.
- S'il s'agit d'un **aldéhyde**, deux bandes de faible intensité sont présentes vers 2750 et 2850 cm⁻¹ à droite de la bande des C—H.
- **Il s'agit d'une cétone si vous avez éliminé toutes les possibilités ci-dessus.**

3. Si le groupe carbonyle est absent, chercher l'existence des groupes fonctionnels suivants :

- Hydroxyle **O-H**, des alcools : large bande vers **3300 – 3600** cm^{-1} .
- Liaison **C-O** des éthers : bande vers **1000 – 1300** cm^{-1} et absence de la bande OH.
- Liaison **N-H** des amines : bande vers **3500** cm^{-1} .

4. Recherche de doubles liaisons et cycles aromatiques

Pour un même domaine vers $1450 - 1650 \text{ cm}^{-1}$

- $\text{C}=\text{C}$ se caractérise par une bande de faible intensité ;
- $\text{C}=\text{C}$ aromatique se caractérise par une bande d'intensité moyenne ;
- $\text{C}-\text{H}$ vinyliques et aromatiques absorbent pour des σ légèrement supérieures à 3000 cm^{-1} .

5. Recherche de triples liaisons.

- $\sigma (\text{C}\equiv\text{C})$ raie fine de faible intensité vers 2150 cm^{-1} ;
- $\sigma (\text{C}\equiv\text{N})$ raie fine d'intensité moyenne vers 2250 cm^{-1} ;
- $\sigma (\equiv\text{C}-\text{H})$ vers 3300 cm^{-1} .

8.2. Exemple 1

Objectif : identifier avec certitude,

2 molécules de **structures développées différentes**

mais ayant la **même formule brute**

et les **mêmes groupes fonctionnels**.

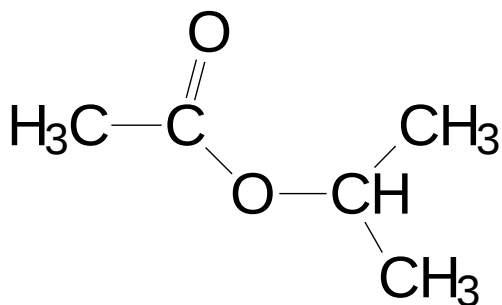
L'éthanoate de 1-méthyléthyle

et le 2-méthylpropanoate de méthyle

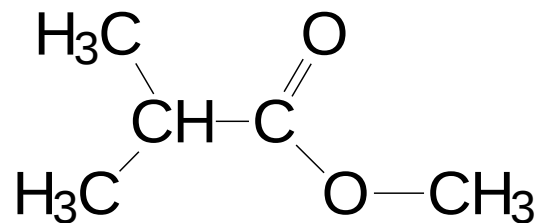
ont la **même formule brute $C_5H_{10}O_2$** .

Ils présentent **tous les deux une fonction ester**.

Leurs formules développées sont :



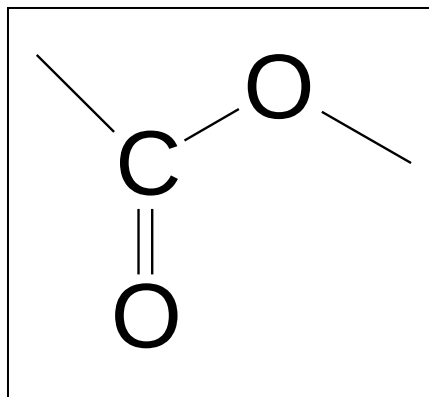
Éthanoate de 1-méthyléthyle



2-méthylpropanoate de méthyle

Étude des spectres IR

Mise en évidence, dans les deux cas, de la présence de la fonction ester :



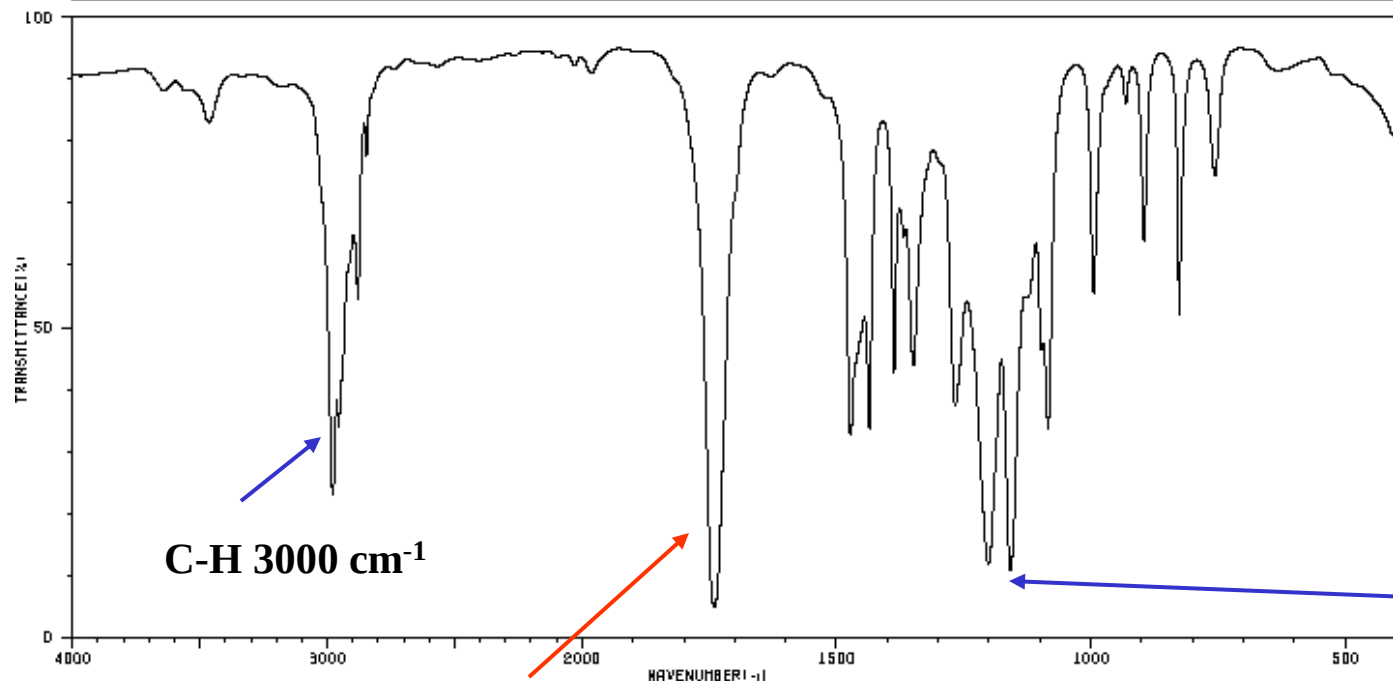
Pour cela, rechercher les bandes caractéristiques de vibration longitudinale des liaisons C=O et C-O.

2-méthylpropanoate de méthyle

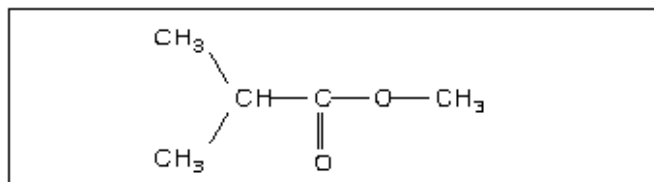
HIT-NO=1331 SCORE= () SDBS-NO=1237 IR-NIDA-00540 : LIQUID FILM

METHYL ISOBUTYRATE

$C_5H_{10}O_2$



**C=O bande intense
vers 1740 cm^{-1}**



Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS - date d'accès 2013
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

**La vibration de la
liaison C-O fait
apparaître une bande
vers 1200 cm^{-1}**

(plus difficilement
identifiable parmi les
2 pics présents).

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

8. Exemples d'interprétation des spectres IR et RMN

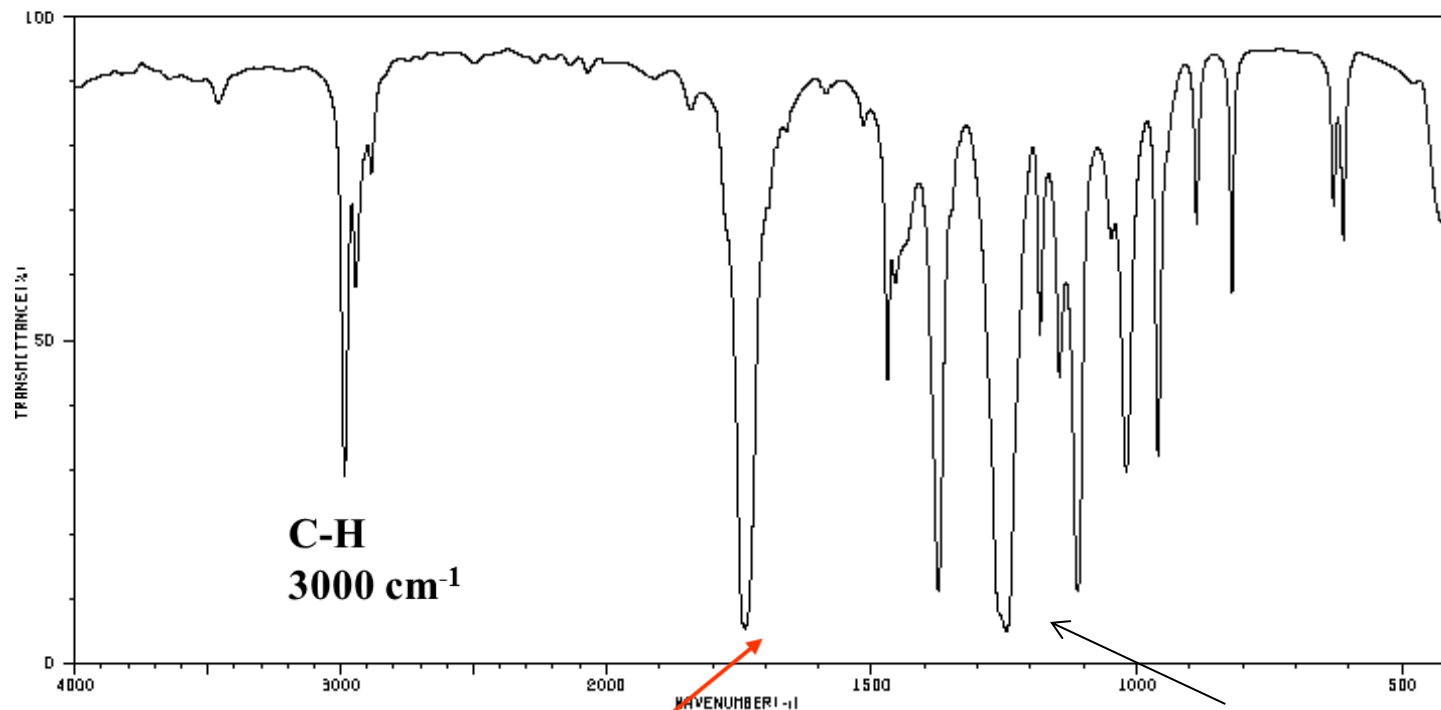
Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

L'éthanoate de 1-méthyléthyle

HIT-NO=4054 SCORE= () SDBS-NO=10237 IR-NIDA-02558 : LIQUID FILM

ISOPROPYL ACETATE

$C_5H_{10}O_2$



Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS - date d'accès 2013
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

**C=O pic intense vers
1750 cm⁻¹**

C-O vers 1250 cm⁻¹

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

8. Exemples d'interprétation des spectres IR et RMN

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Conclusion :

La présence des bandes caractéristiques des liaisons



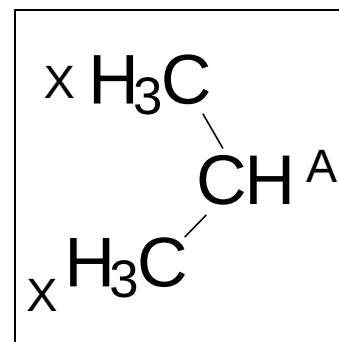
présentes à des nombres d'onde quasi-identiques
ne permet pas de distinguer les formules développées,
malgré un aspect général du reste du spectre
légèrement différent.

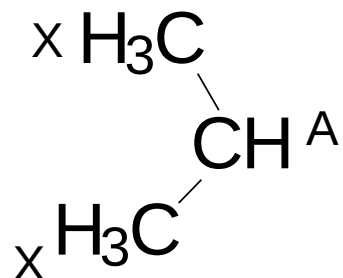
Apport de l'étude des spectres RMN à la différenciation de ces 2 molécules.

Étude préalable : qu'attend-on ?

Dans les deux cas :

- Les protons du groupe méthyle ne sont pas couplés et on attend un singulet.
- Le groupe suivant est commun.



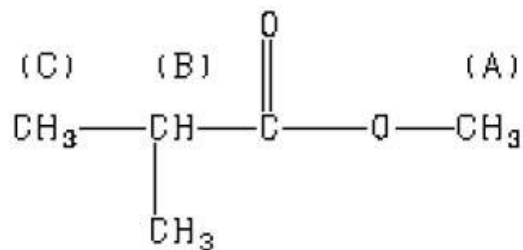


Le **proton de type A** est couplé en ^3J aux 6 protons X des 2 groupes CH_3 et **le signal attendu** est donc un **heptuplet** (7 pics).

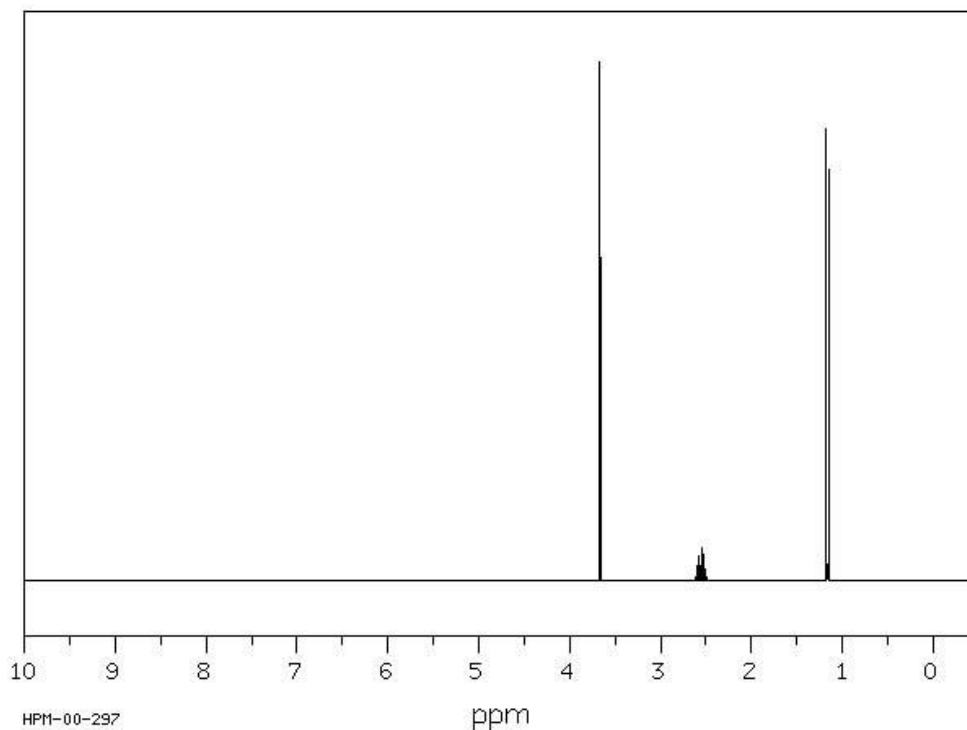
Les 6 **protons X** sont couplés au seul proton A en J^3 et le **signal attendu** est donc un **doublet**.

La différence va donc se faire sur la valeur des déplacements auxquels sortiront ces 2 signaux.

Spectre RMN du 2-méthylpropanoate de méthyle

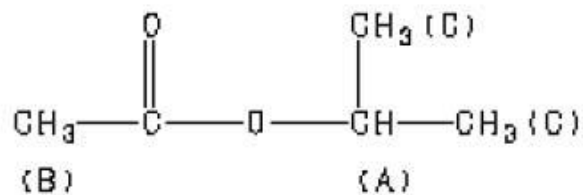


Parameter	ppm	Hz
$\delta(\text{A})$	3,669	
$\delta(\text{B})$	2,557	
$\delta(\text{C})$	1,170	
$J(\text{B,C})$		6,94

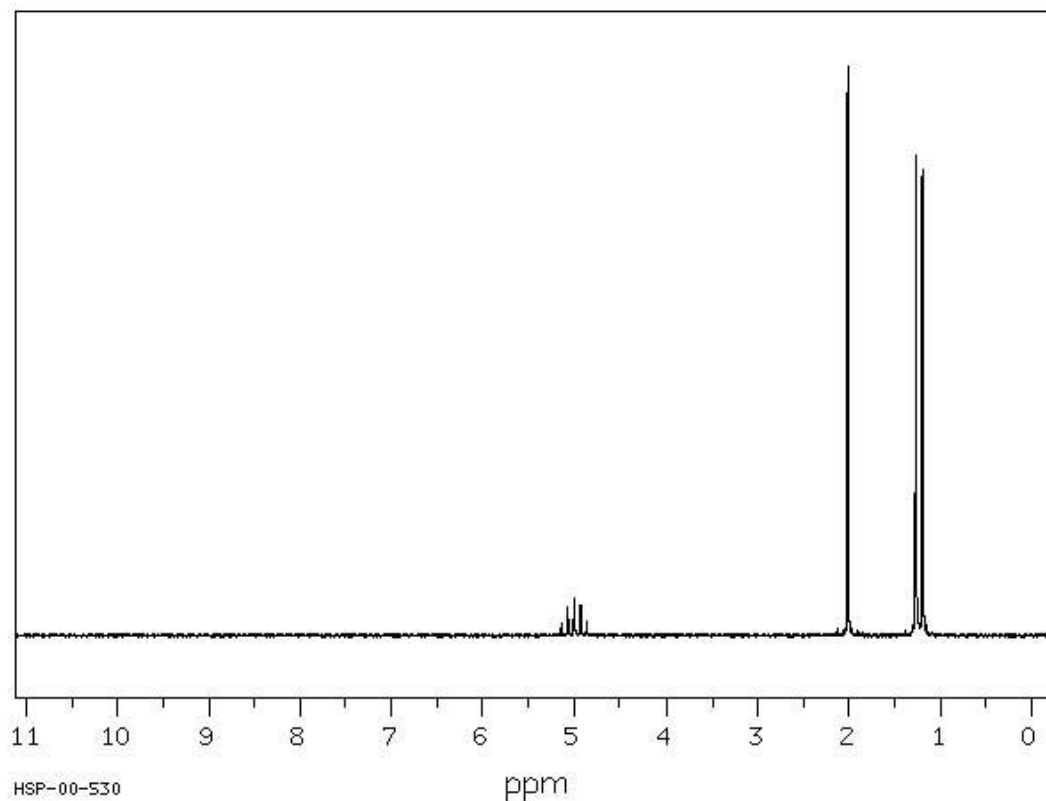


Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Spectre RMN du éthanoate de 1-méthyléthyle



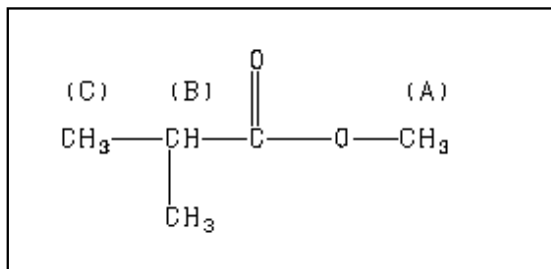
Parameter	ppm
$\delta(\text{A})$	4,988
$\delta(\text{B})$	2,017
$\delta(\text{C})$	1,233



Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Interprétation



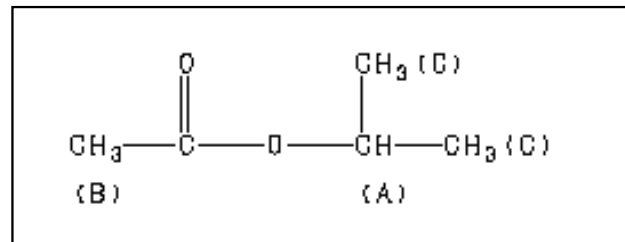
Le singulet sort à $\delta = 3,7$ ppm

car

le groupe CH_3 est directement lié à l'atome O, très électroattracteur et les protons sont très déblindés.

Le sextuplet sort à 2,6 ppm

Le H-C est lié à C=O , un peu électroattracteur et le proton est moins déblindé.



Le singulet sort à $\delta = 2,0$ ppm

car

Le groupe CH_3 est lié à C=O un peu électroattracteur et les protons sont moins déblindés.

Le sextuplet sort à 5 ppm

car

Le H-C est directement lié à O du groupe ester, très électroattracteur et le proton est très déblindé.

Conclusion :

Les 2 spectres RMN permettent d'identifier et de distinguer ces deux molécules l'une de l'autre.

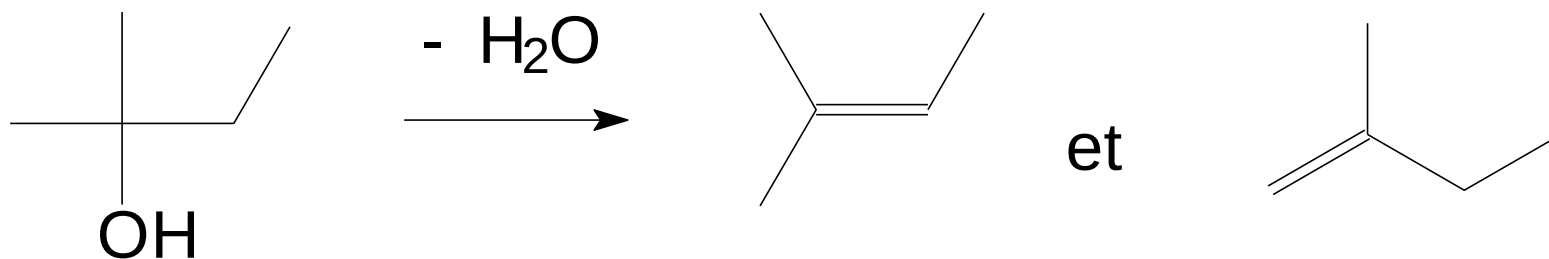
8.3. Exemple 2 : déshydratation d'un alcool. Illustration d'une régiosélectivité

Déshydratation d'un alcool.
Illustration d'une régiosélectivité

ou

Comment la RMN permet d'identifier l'isomère majoritaire formé lors de la déshydratation d'un alcool.

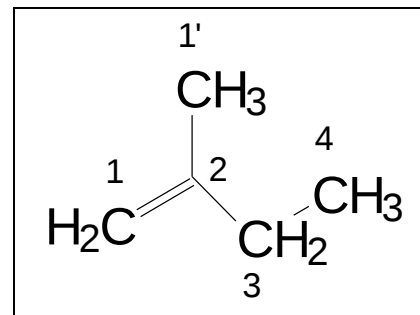
Par déshydratation en milieu acide à chaud,
le 2-méthylbutan-2-ol peut conduire à deux isomères de formule
brute C_5H_{10} qui diffèrent par la position de la double liaison : le
2-méthylbut-2-ène et le 2-méthylbut-1-ène



On obtient 80 % d'un alcène et 20% de l'autre.

Mais comment identifier lequel est le majoritaire ?

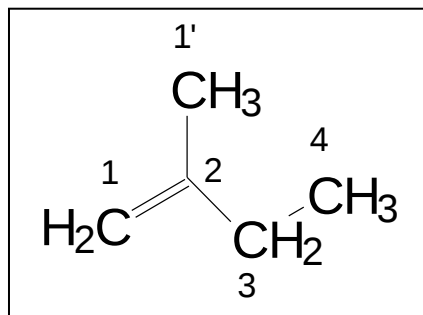
Étude préparatoire : le 2-méthylbut-1-ène



Déplacements attendus et courbe d'intégration

le 2-méthylbut-1-ène possède :

- 2 protons éthyléniques sur le carbone n°1, en position terminale. Ils ne sont pas chimiquement équivalents en raison du blocage stérique dû à la double liaison. Ils devraient donc donner 2 signaux distincts, mais sortant très proches les uns des autres, entre 5,2 et 5,7 ppm, l'ensemble intégrant pour 2 protons.
- un groupe méthyle, en alpha de la double liaison. On attend un signal relatif à 3 protons et sortant entre 1,6 et 1,9 ppm.



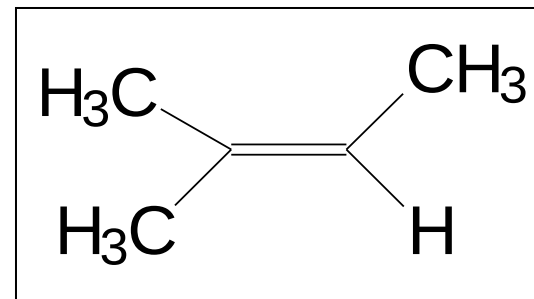
- L'enchaînement $C^3H_2-C^4H_3$ doit se traduire par un ensemble quadruplet triplet.
- Le quadruplet correspondant aux 2 protons du groupe CH_2 doit sortir vers 2 ppm car il est en alpha de la double liaison.
- Le triplet correspondant aux 3 protons du groupe CH_3 doit être moins déblindé.

En résumé :

Pour le 2-méthylbut-1-ène, on attend 4 massifs bien distincts, pour une intégration relative égale à 3, 3, 2 et 2.

Étude préparatoire :

2-méthylbut-2-ène



Déplacements attendus et courbe d'intégration

le 2-méthylbut-2-ène présente :

- 3 groupes CH_3 en alpha de la double liaison, non chimiquement équivalents en raison du blocage stérique dû à la double liaison.

Ils devraient donc donner 3 signaux distincts, mais sortant très proches les uns des autres, entre 1,6 et 1,9 ppm.

- Le seul proton éthylénique, non terminal, doit sortir entre 5,2 et 5,7 ppm.

En résumé :

Pour le **2-méthylbut-2-ène**, on attend 4 signaux, dont 3 très proches, dont la somme serait relative à 9 protons (3×3) et 1 signal très distinct relatif à 1 proton.

Remarque : l'absence de tout enchaînement CH_2CH_3 doit se traduire par **l'absence d'un ensemble quadruplet triplet**, ce qui différencie nettement les deux spectres.

Résultats expérimentaux.

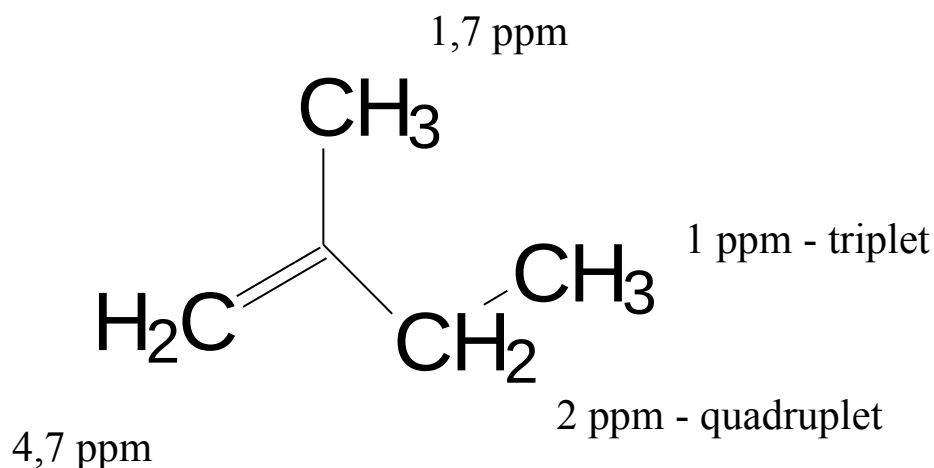
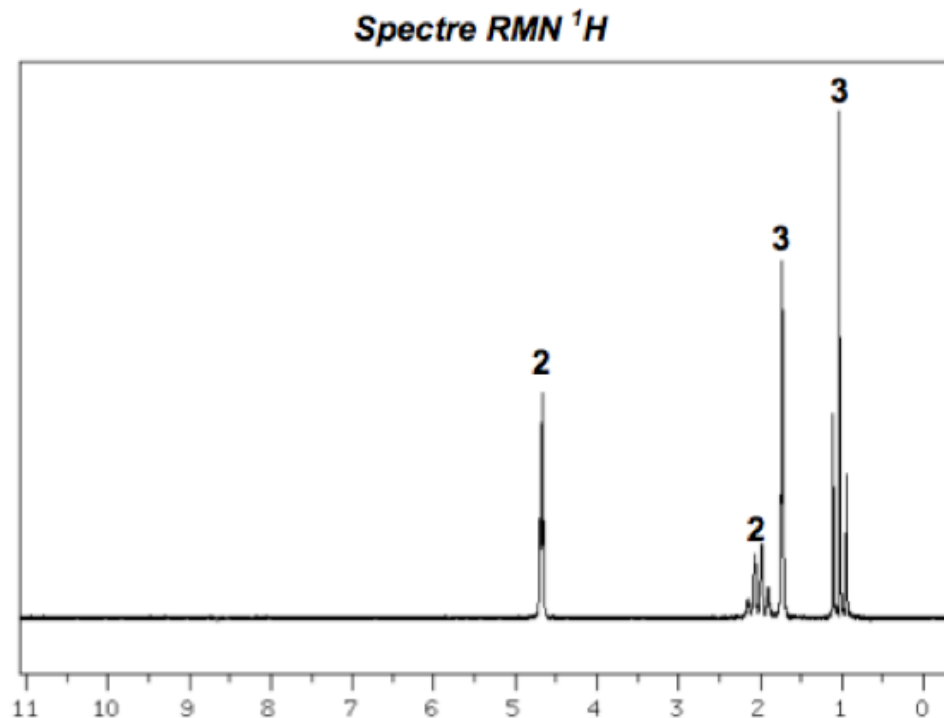
Produit obtenu à 20%

La courbe d'intégration indique 3, 3, 2 et 2.

Les massifs quadruplet triplet sont présents.

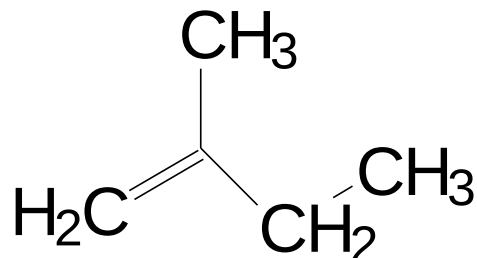
Il s'agit du : **2-méthylbut-1-ène**.

Les déplacements sont conformes aux attentes.



Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



Interprétation complémentaire

Les 2 protons éthyléniques sortent à 4,7 ppm comme attendu.
Le signal n'est pas un singulet mais il faudrait « zoomer » pour en améliorer sa lisibilité.

En toute rigueur, ces 2 protons non chimiquement équivalents, sont couplés en 2J .

On attend donc pour chacun, un doublet. Les déplacements étant très proches et la constante de couplage très faible, ces 2 signaux se superposent.

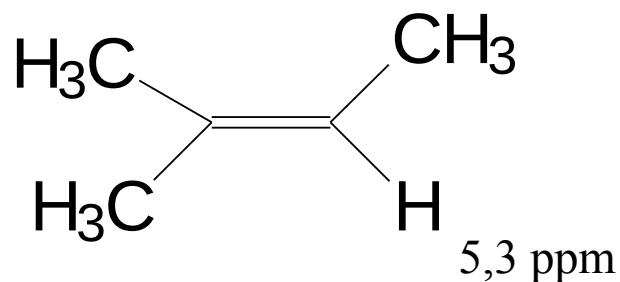
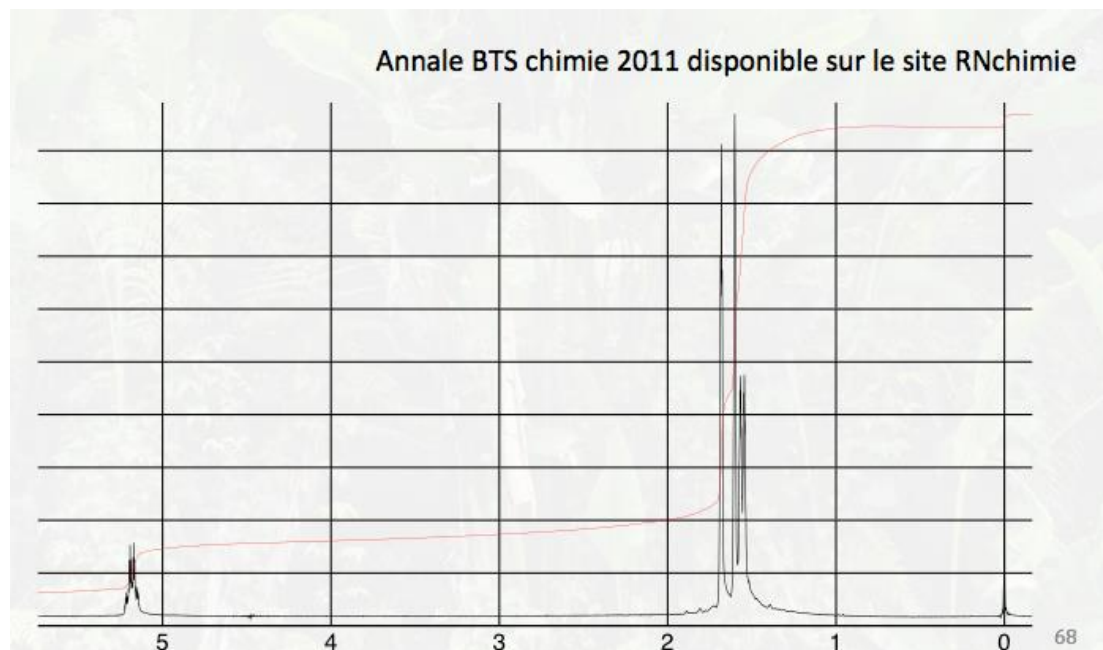
Produit obtenu à 80%.

Par élimination le produit est ici le :

2-méthylbut-2-ène

Les massifs quadruplet triplet sont absents.

Les valeurs des déplacements sont conformes aux attentes.



Interprétation complémentaire

Comme prévu, on n'observe **pas d'ensemble quadruplet-triplet**.

La courbe d'intégration pour **l'ensemble des signaux sortant vers 1,7 ppm** donne une **hauteur 9 fois plus grande** que celle du signal sortant à 5,3 ppm.

Ceci est bien conforme à la prévision.

La résolution pour ce massif ne permet pas une bonne description.

Pour le signal sortant **à 5,3 ppm** on peut deviner un quadruplet.

En effet, le couplage en 3J avec les 3 H du groupe méthyle le plus proche est observable.

Conclusion

La **déshydratation d'un alcool**
en milieu acide, à chaud,
conduit à
l'alcène le plus substitué.

(Règle de Zaitsev.)

8.4. Exemple 3 : identification d'un ester obtenu par synthèse dans un laboratoire de lycée

L'éthanoate de 3-méthylbutyle est la molécule responsable de « **l'arôme artificiel de banane** »,

c'est le produit dont les

spectres IR et RMN ont été **réalisés** dans la **vidéo**

**« Identification d'une molécule
par IR et RMN »**

Vidéo présente sur le site Mediachimie et sur le site de la
Fondation Internationale
de la Maison de la Chimie,
rubrique outils pédagogiques

Pages suivantes : introduction à la vidéo.

Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

8. Exemples d'interprétation des spectres IR et RMN

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

La vidéo présente la **réaction d'estérification mise en jeu** ainsi que :

Pour **l'étude IR** :

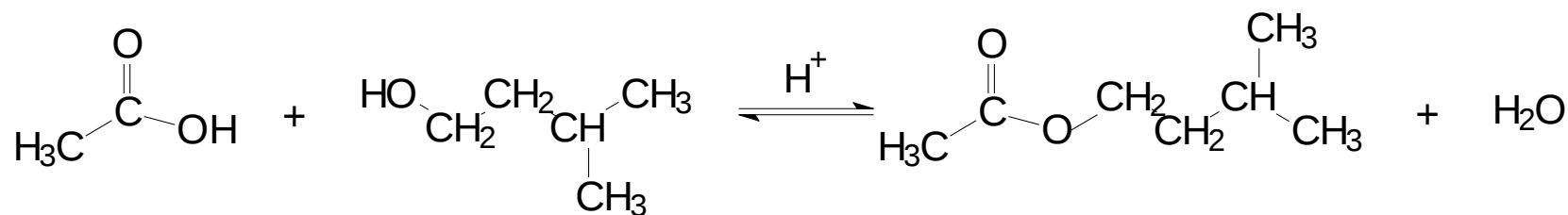
- l'appareil pour obtention du spectre IR ;
- la préparation de l'échantillon ;
- l'obtention du spectre ;
- son interprétation ;
- la comparaison avec les réactifs de départ.

Pour **l'étude RMN** :

- l'influence des champs magnétiques sur les objets pouvant s'aimanter ;
- l'appareil de RMN ;
- la préparation de l'échantillon ;
- l'obtention du spectre ;
- son interprétation ;
- la comparaison avec les réactifs de départ.

Vidéo réalisée dans les laboratoires d'analyse de l'École nationale supérieure de chimie ParisTech et au Palais de la découverte, à Paris.

La réaction mise en jeu est :



Acide
éthanoïque

3-méthylbutan-2-ol

éthanoate de 3-méthylbutyle

eau

Cette réaction d'estérification est un équilibre catalysé en milieu acide.

Quelques informations générales sur la synthèse

Il existe plusieurs modes opératoires pour la synthèse de cet « ester banane ».

Les principes généraux de ces synthèses sont indiqués ci-après.

1^{er} exemple de synthèse

Chauffage à reflux d'un mélange constitué de l'alcool en défaut et d'acide éthanoïque (acétique) en excès.

Ces proportions ont pour but de déplacer l'équilibre et de consommer si possible tout l'alcool.

Le catalyseur est soit de l'acide sulfurique concentré soit de l'APTS (acide paratoluènesulfonique).

Après extraction, lavage et séchage de la phase organique, une distillation est nécessaire pour obtenir l'ester pur, qui passe à 137 °C.

Si le temps de reflux a été trop court il peut rester de l'alcool.

2^e exemple de synthèse

Le chauffage à reflux est réalisé dans un appareil Dean Stark.

Au mélange, constitué de l'alcool en défaut et d'acide éthanoïque (acétique) en excès, est ajouté du cyclohexane.

Le cyclohexane donne avec l'eau, qui se forme au fur et à mesure de la réaction, un hétéroazéotrope. Celui-ci se recondense et l'eau s'accumule au fur et à mesure dans le tube latéral gradué du Dean Stark.

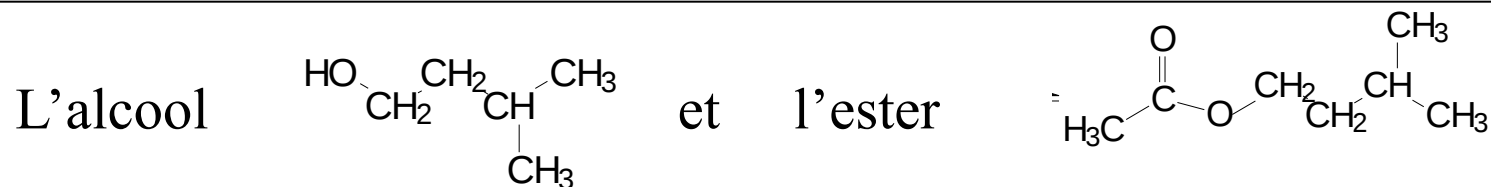
Le catalyseur utilisé est l'APTS (acide paratoluènesulfonique).

Après extraction, lavage et séchage de la phase organique, une distillation est nécessaire.

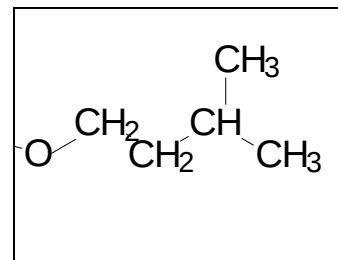
On élimine en premier, le cyclohexane puis on récupère l'ester qui passe à 137 °C.

Si le temps de reflux a été trop court, il peut rester de l'alcool.

Remarques sur la comparaison des spectres RMN de l'ester formé et de l'alcool de départ



ont en commun l'enchaînement



Les massifs résultant des couplages et le nombre des protons concernés sont donc les mêmes.

Les spectres RMN, obtenus et visibles sur la vidéo, montrent que **la différenciation se fait sur la valeur du déplacement pour lesquels les 2 H du groupe CH₂ porté par O, (O-CH₂), résonnent.**

Ces 2 H sont plus déblindés dans l'ester ($\delta \approx 4$ ppm) que dans l'alcool ($\delta \approx 3,6$ ppm).

Les spectres RMN ont été obtenus avec un appareil à 400 MHz.

Pour plus de détails, voir cette vidéo :

http://actions.maisondelachimie.com/outils_pedagogiques.html

ou sur

<http://www.mediachimie.org/ressource/identification-d'une-molecule-organique-par-ir-et-rmn>

9. METHODE POUR INTERPRETER DES SPECTRES RMN DE PRODUITS INCONNUS

Si l'on connaît la formule brute, **commencer par chercher le nombre d'insaturations.**

Étudier les positions des signaux et comparer les déplacements observés aux valeurs des tables.

Examiner en particulier les régions à δ grand (éthylénique, aldéhyde, acides, aromatique...).

Exploitation de la courbe d'intégration

Déterminer le nombre de protons représentés par chaque signal (ou leurs proportions).

Étude des multiplets

Déterminer le nombre de protons couplés pour chaque type de H.

1^{er} exemple

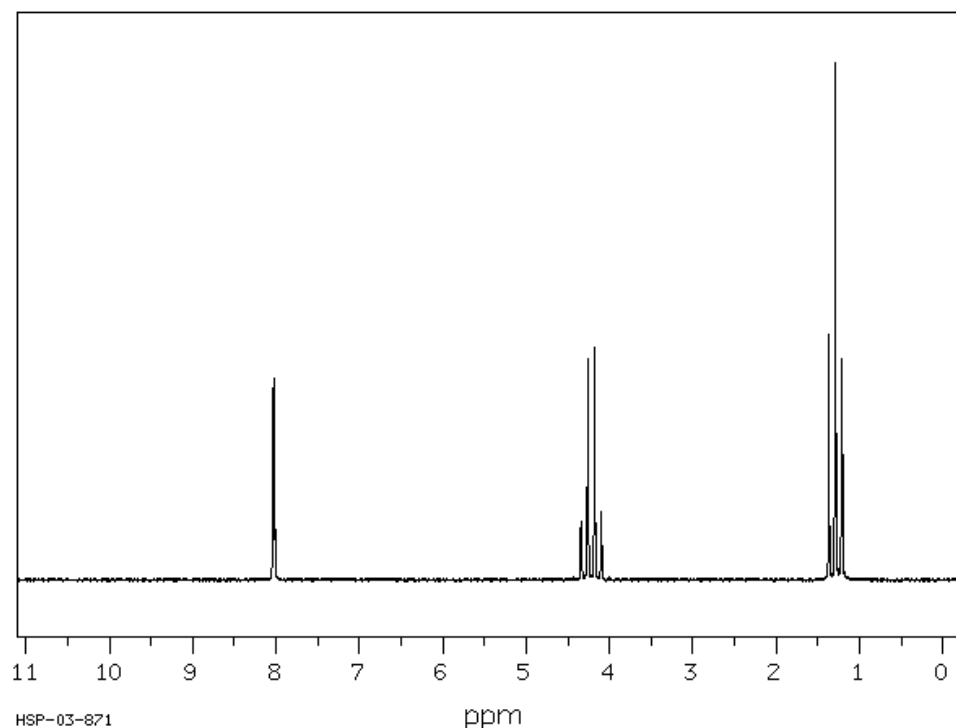
Soit la molécule de formule brute $C_3H_6O_2$

Si elle était saturée, elle aurait pour formule $C_3H_8O_2$; il manque donc 2 H et **il y a donc une insaturation**.

On peut envisager, par exemple, 1 liaison $C=C$ ou $C=O$

Le spectre RMN
est le suivant :

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



Les résultats de la courbe d'intégration sont reportés sur le spectre.

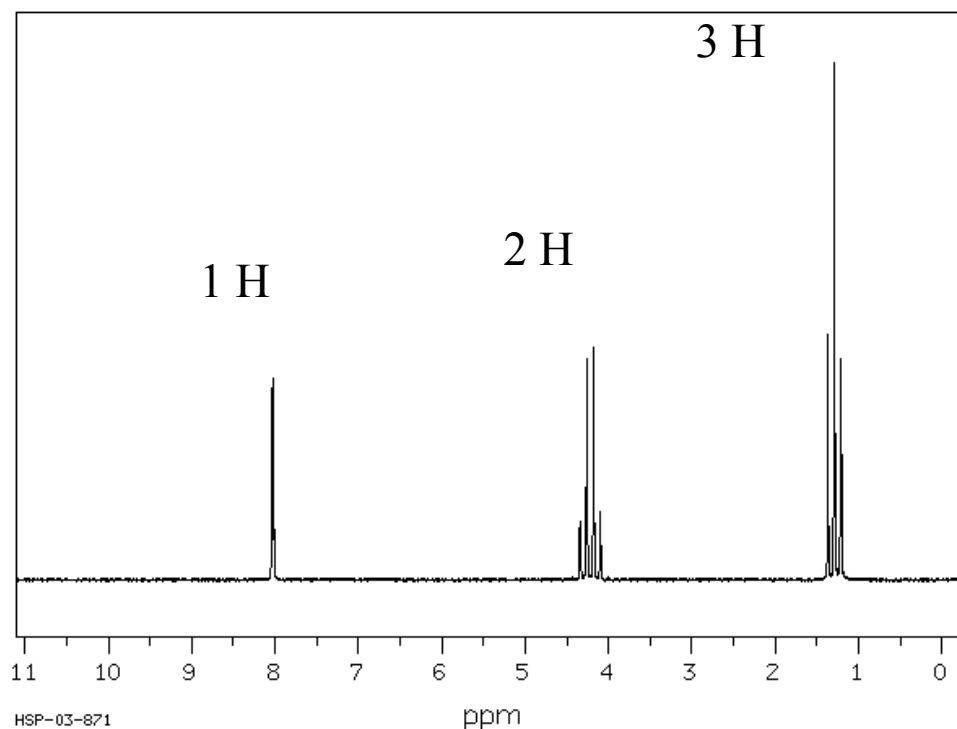
Le signal à 8 ppm indique un enchainement H-C=O. Ce H n'est pas couplé. Il ne peut pas s'agir du H d'un acide carboxylique qui résonnerait vers 12 ppm.

Le signal à 4,2 ppm, intégrant pour 2H, indique un enchainement de type O-CH₂.

En conclusion, il y a une fonction ester.

Ce signal est un quadruplet, donc il s'agit d'un couplage à 3 H.

Le signal à 1,3 ppm est un triplet donc il s'agit d'un couplage à 2 H. **On reconnaît un enchainement CH₃CH₂.**

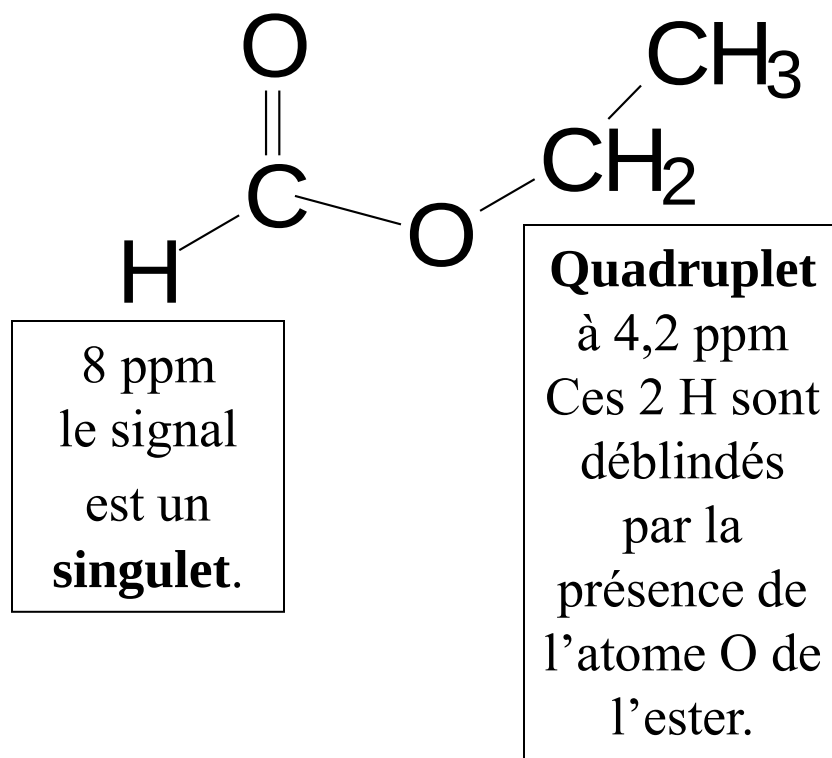


Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

9. Méthode pour interpréter des spectres RMN de produits inconnus

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

Il s 'agit donc du **méthanoate d'éthyle**.



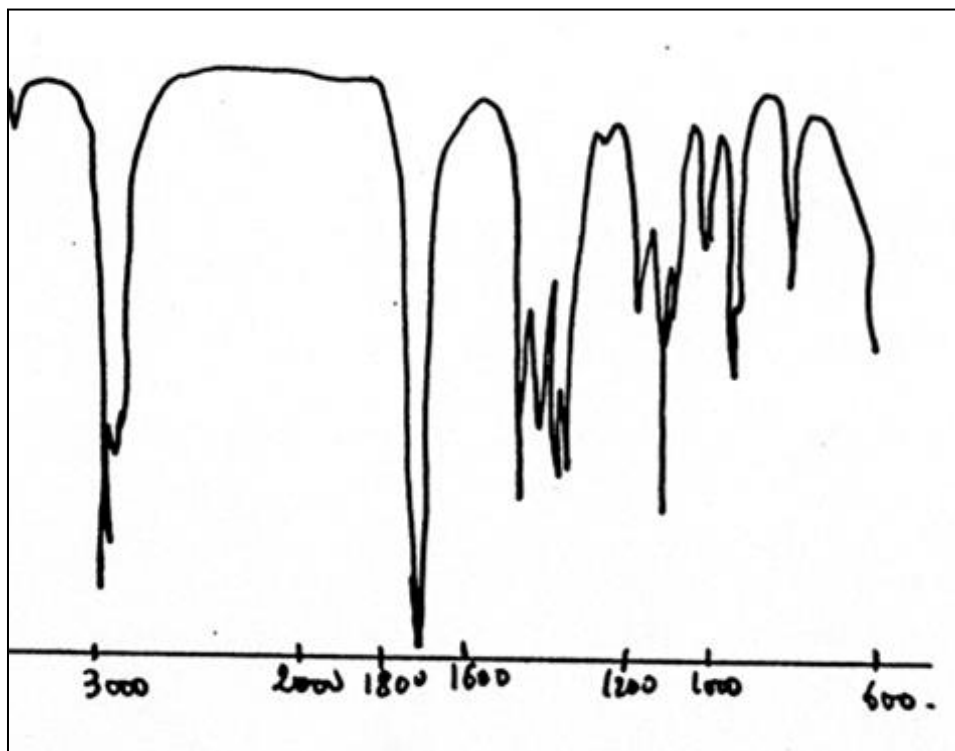
Triplet à 1,3 ppm
Ces 3 H sont éloignés
de l'atome O et sont
très peu déblindés.

2^e exemple

À l'aide des spectres IR et RMN, identifier le composé de formule brute $C_5H_{10}O$.

Ce composé aurait pour formule brute $C_5H_{12}O$ s'il était saturé. Il présente donc une insaturation.

Allure du spectre
IR
Échelle en cm^{-1} .



Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

9. Méthode pour interpréter des spectres RMN de produits inconnus

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

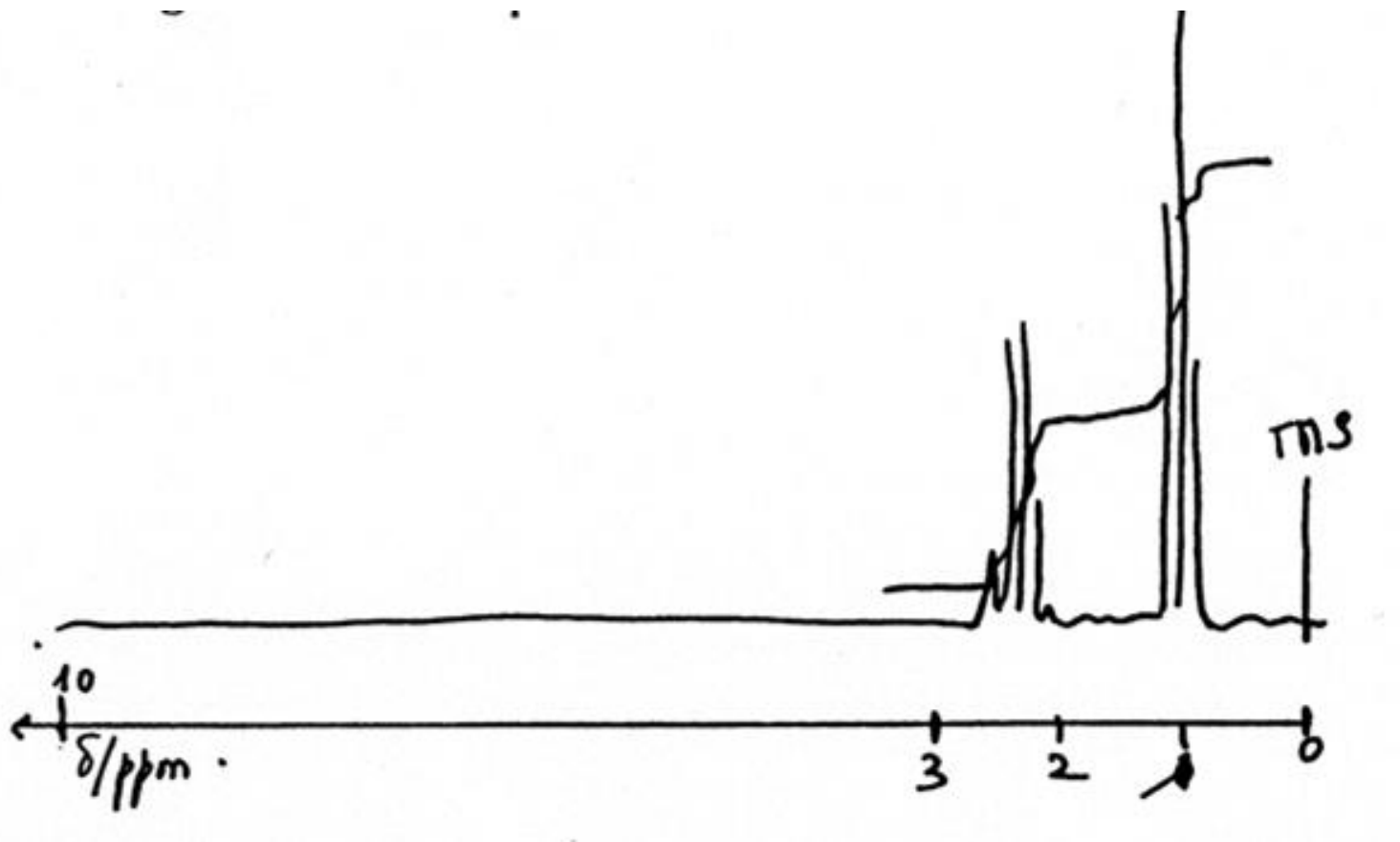
Spectre IR :

Il existe une bande vers 1700 cm^{-1} donc

présence d'un carbonyle.

C'est la source de l'insaturation.

Aspect du spectre RMN



Spectre RMN :

Pas de pic effilé vers 9 ppm donc groupe cétone et non aldéhyde (Cf. § 4 – tableau n°3).

Il existe seulement deux massifs, donc il n'y a que deux types de H équivalents, la molécule **A ne peut être que symétrique.**

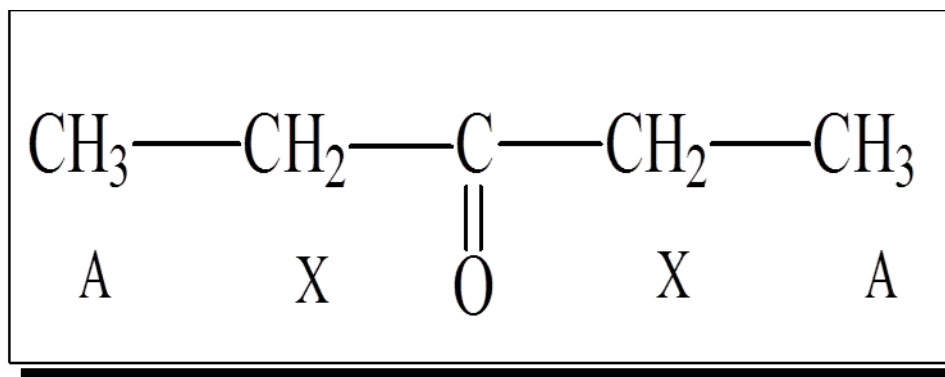
Un quadruplet déblindé à 2,4 ppm. Hauteur d'intégration h_1 .

Un triplet moins déblindé vers 1 ppm. Hauteur d'intégration h_2 .

Avec $h_1 = 1,5 h_2$

On peut en déduire que h_1 est relatif à 4 H et h_2 relatif à 6 H.

La seule solution est donc :



Deux systèmes A_3X_2 équivalents par symétrie.

H_X couplés à 3 H_A donne un quadruplet.

H_A couplés à 2 H_X donne un triplet.

10. EXISTENCE DE LA RMN POUR D'AUTRES ATOMES

Les atomes ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P présentent des spins $1/2$ comme le proton ^1H et peuvent être détectés par RMN.

Le ^{13}C est intéressant pour l'étude des molécules organiques, mais son abondance isotopique est de 1,11 %.

Cela nécessite un appareillage très sensible et plusieurs enregistrements successifs pour amplifier le signal.

Néanmoins, la mesure du ^{13}C avec les appareils modernes est de la pure routine et on peut obtenir un spectre très correct avec quelques milligrammes en 30 min.

La RMN du ^{31}P apporte des informations précieuses en biochimie.

RMN du ^{13}C

Le comportement vis-à-vis d'un champ B_0 est comparable à celui de l'hydrogène :

On obtient une résonance et un signal pour chaque atome de carbone.

Les déplacements chimiques dépendent aussi de l'environnement de l'atome de C dans la molécule.

Les déplacements chimiques des atomes de carbone ^{13}C vont de 0 à 200 ppm.

Quelques déplacements pour le carbone 13 : ^{13}C

Structure	Déplacement chimique δ / ppm
Carbonyle (cétone)	205 - 220
Carbonyle (aldéhyde)	190 - 200
Carbonyle (ester, acide)	170 - 185
Aromatique	125 - 150
Alcène	115 - 140
Alcyne	67 - 85
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	50 - 65
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$	40 - 45
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$	37 - 45
$\text{R}_3\underline{\text{C}}\text{H}$	25 - 35
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}-$	20 - 30
$\text{R}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$	16 - 25
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	10 - 15

Couplage du ^{13}C avec d'autres noyaux d'atomes de carbone ^{13}C voisins :

la probabilité d'avoir deux atomes de ^{13}C voisins est de 1/10 000,

**il n'y a donc quasiment
pas de couplage carbone – carbone.**

Couplage du ^{13}C avec les protons voisins : $^{13}\text{C}/\text{H}$

Ces couplages existent.

Pour simplifier la lecture des spectres, il existe une technique de découplage permettant de supprimer les éclatements des signaux liés à ces couplages.

**Ainsi, un spectre de RMN du ^{13}C
se réduit pratiquement à des singulets.**

Quelques exemples de spectres

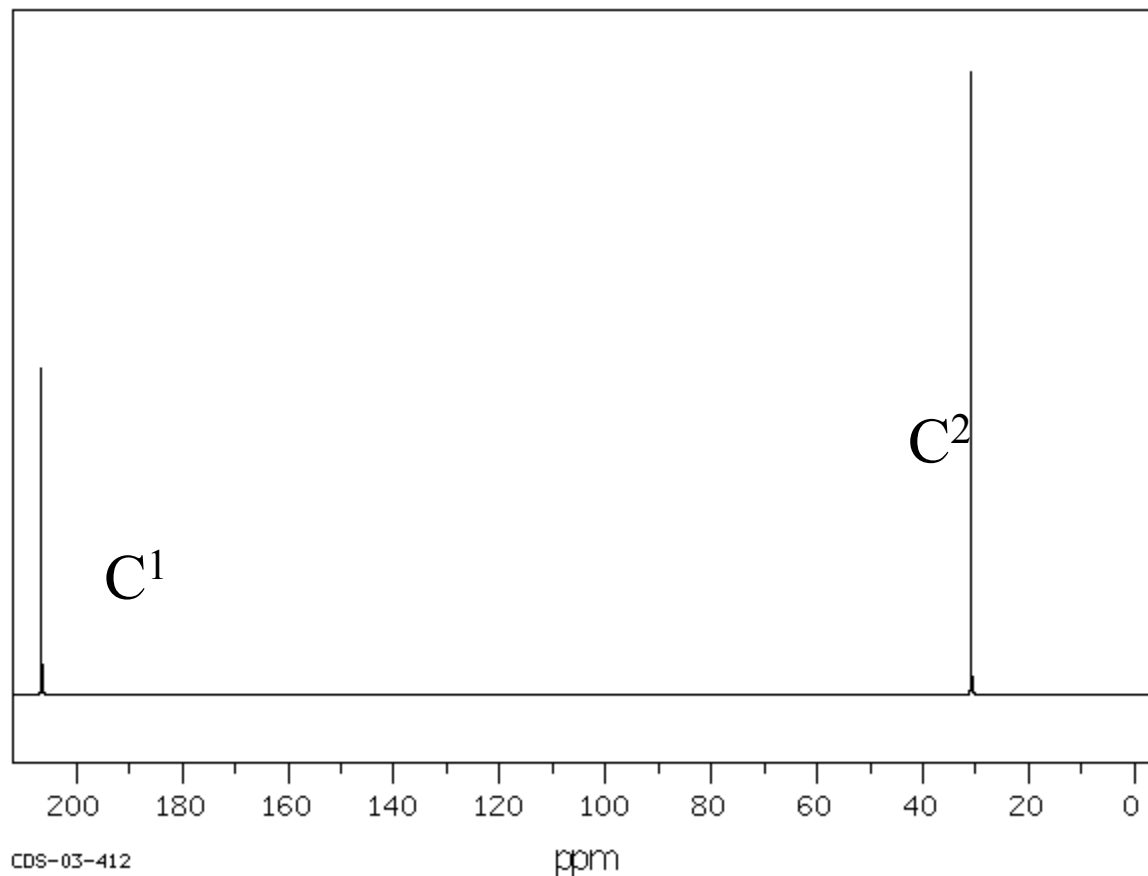
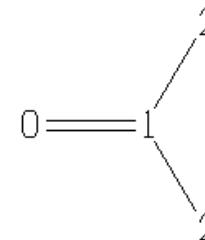
Comment déterminer la structure des molécules organiques ?

10. Existence de la RMN pour d'autres atomes

Françoise Brénon-Audat – Fondation Maison de la Chimie – 2013

RMN du ^{13}C

Propanone

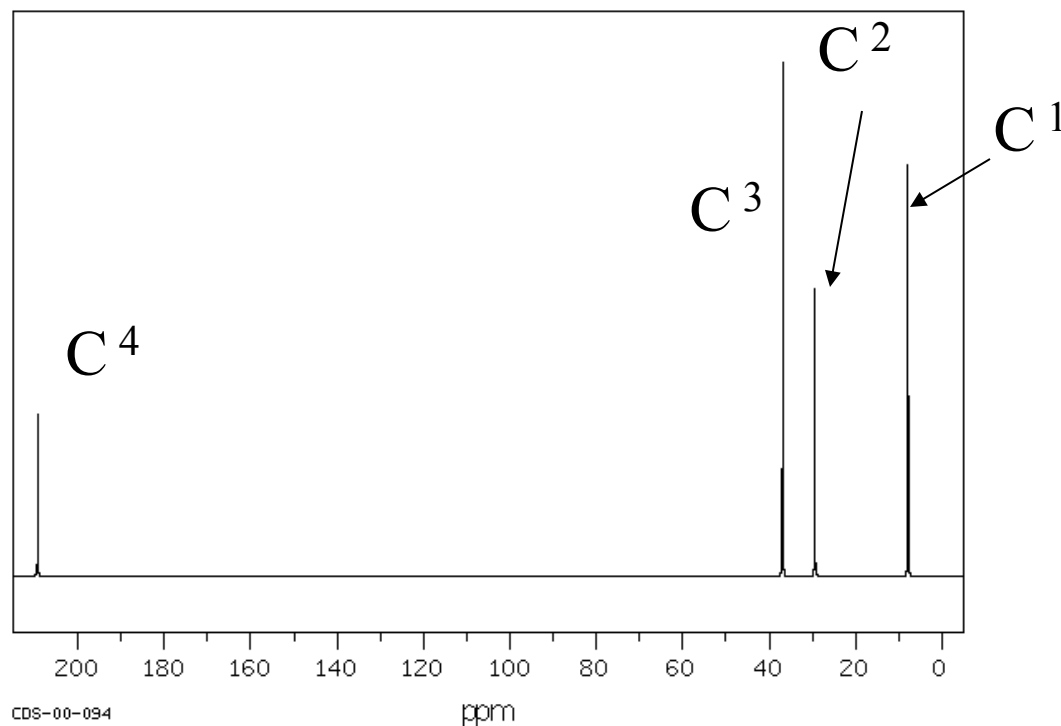
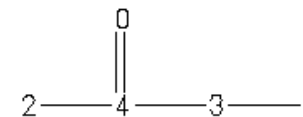


ppm	Int.	Assign.
206,55	522	1
30,81	1000	2

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

RMN du ^{13}C

Butan-2-one



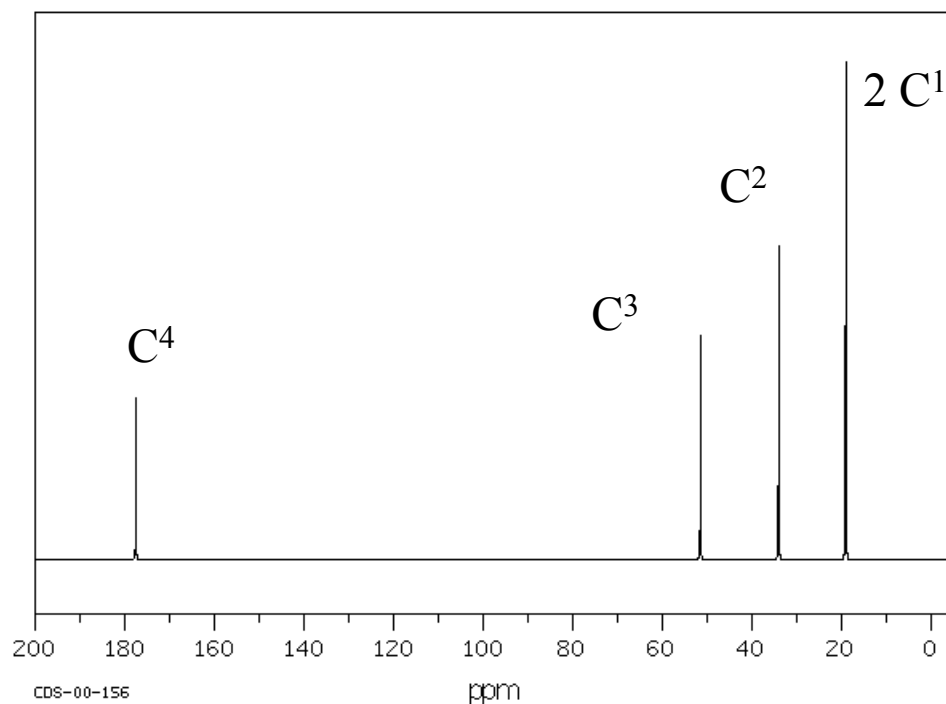
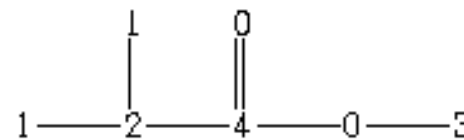
ppm	Int.	Assign.
209,28	313	4
36,87	1000	3
29,43	559	2
7,87	799	1

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

À associer au spectre du ^1H vu au § 8 exemple 1.

2-méthylpropanoate de méthyle

RMN du ^{13}C



ppm	Int.	Assign.
177,55	323	4
51,52	448	3
34,02	630	2
19,05	1000	1

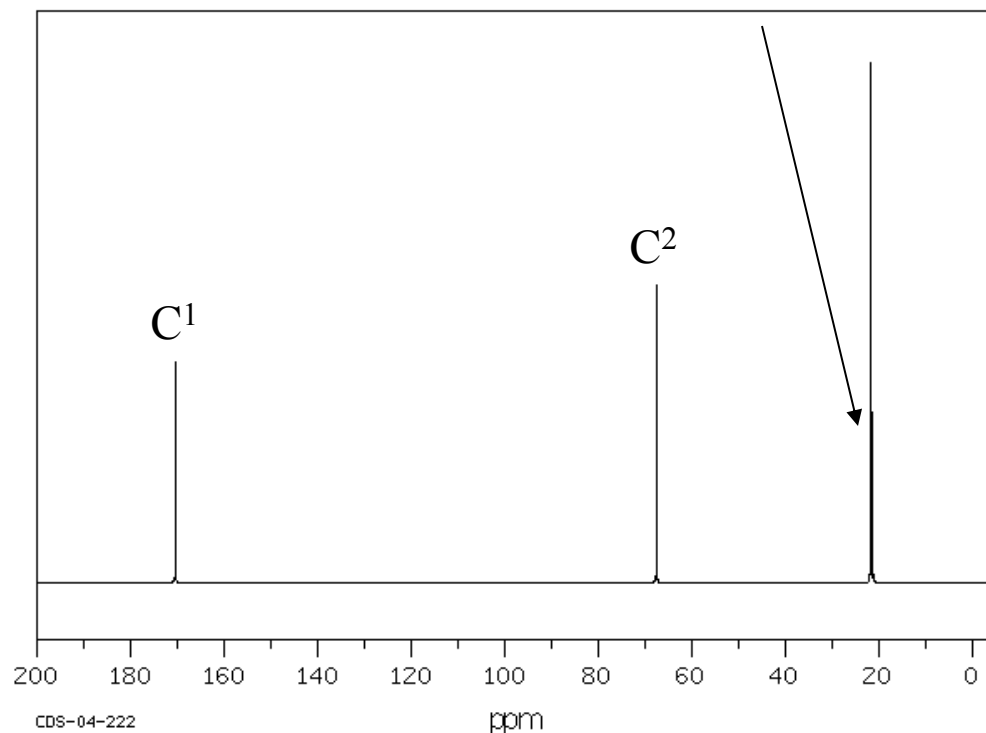
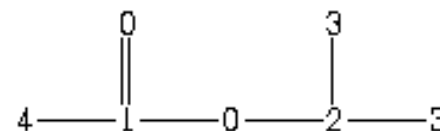
Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

À associer au spectre du ^1H vu au § 8 exemple 1.

Éthanoate de 1-méthyléthyle

RMN du ^{13}C

Les 2 C^3 et le C^4 sont confondus

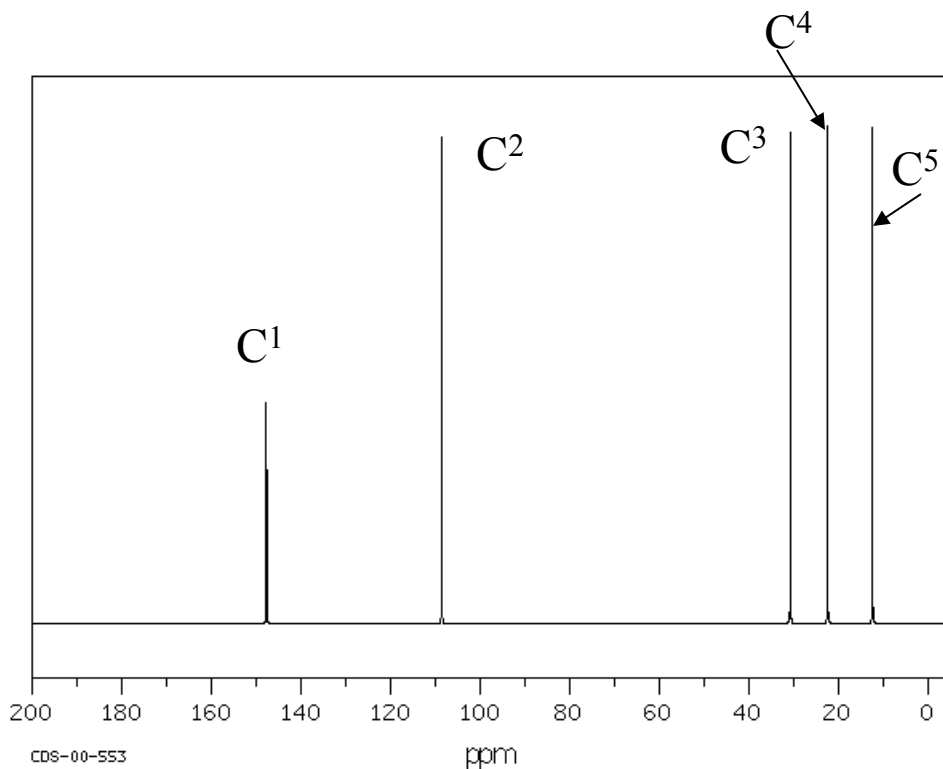


ppm	Int.	Assign.
170,42	425	1
67,52	570	2
21,79	1000	3
21,34	325	4

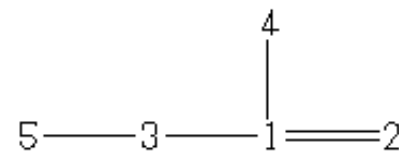
Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

À associer au spectre du ^1H vu au § 8 exemple 2.

RMN du ^{13}C



2-méthylbut-1-ène

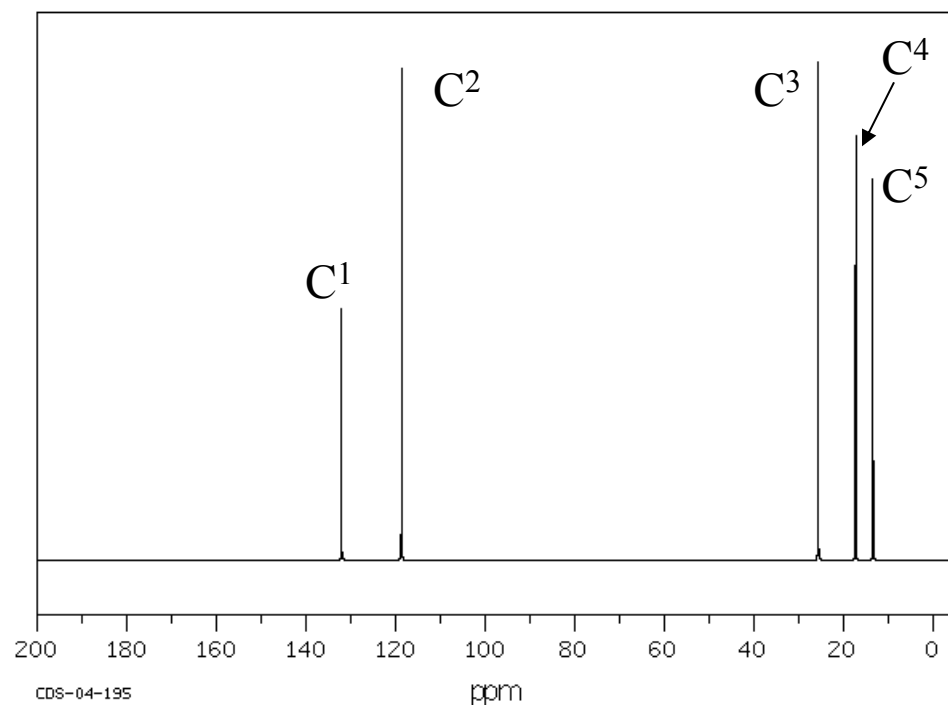


ppm	Int.	Assign.
147,70	443	1
108,57	975	2
30,75	985	3
22,44	1000	4
12,41	995	5

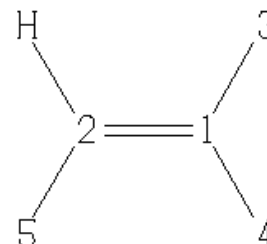
Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

À associer au spectre du ^1H vu au § 8 exemple 2.

RMN du ^{13}C



2-méthylbut-2-ène



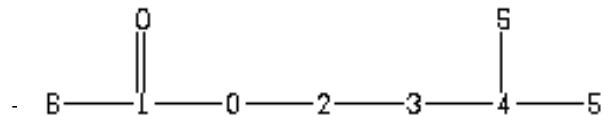
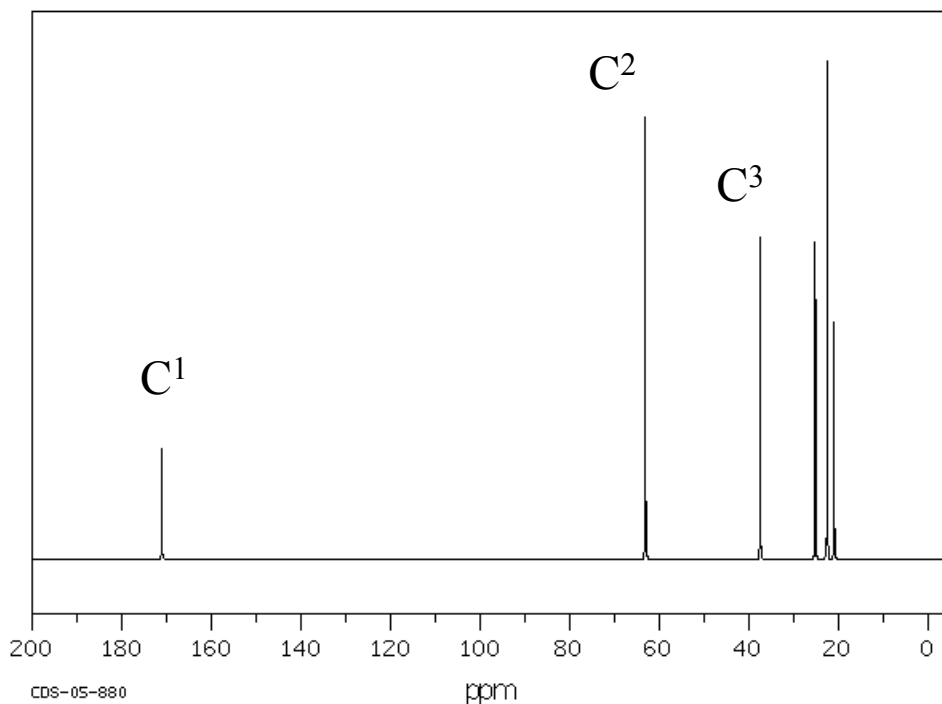
ppm	Int.	Assign.
132,08	505	1
118,65	985	2
25,67	1000	3
17,31	850	4
13,43	765	5

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

À associer au spectre du ^1H vu au § 8 exemple 3 « ester banane ».

Éthanoate de 3-méthylbutyle

RMN du ^{13}C



ppm	Int.	Assign.
171,08	222	1
63,13	887	2
37,48	645	3
25,18	635	4
22,51	1000	5
20,96	473	6

Source : Spectral Database of Organic Compounds SDBS – date d'accès 2013.
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi